

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

BAKHTA Djamel Eddine Abdelghafour
GARAMI Amir

Thème

**Synthèse chimique de polypyrrole pour application en
super- condensateur**

Le septembre 2022

Devant les membres de jury :

Mr.BOUZID Mohammed	MCA	FS-UMBB	Président
Mme.SAADI Souad	MCB	FS-UMBB	Examinatrice
Mme.KHEIR Nawel	MCA	FS-UMBB	Examinatrice
Mr.Mohamed Loucif Seiad	MCR	CDTA	Co-Promoteur
Mme.BOUDIEB Naima	MCB	FS-UMBB	Promoteur

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Allah, le tout puissant qui nous a donné la force et le courage pour mener à terme ce travail de mémoire.

*Nos vifs remerciements pour notre promotrice Mme **N. BOUDIEB** pour nous avoir proposé ce sujet de recherche mais aussi et surtout pour nous avoir fait confiance, nous permettant de mener à bien notre travail. Nous la remercions également pour sa disponibilité et pour la mise en valeur de notre travail.*

*On voudrait également exprimer notre gratitude à notre Co-encadrant Monsieur **Mohamed Loucif Seiad** de nous avoir accueilli dans le laboratoire de CDTA, ainsi que nous tenons à lui exprimer notre reconnaissance pour nous avoir initié sur ce sujet et pour avoir contribué à notre formation, et pour l'aide efficace qu'il nous a apporté.*

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury :

*A Monsieur **BOUZID Mohammed**, d'avoir accepté de présider ce jury :*

*A Madame **SAADI Souad**, pour sa participation à ce jury de mémoire et d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*A Madame **KHEIR Nawel**, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

A l'ensemble des membres du laboratoire de CDTA pour leur sympathie, ce qui nous a permis de travailler dans un cadre agréable.

*Au Chef de Département de chimie Monsieur **OUAAD Kamel** et A l'ensemble de l'équipe de formation de chimie de l'environnement.*

Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail de mémoire.

Dédicaces

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce travail à ceux qui, quels je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

À l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père

À la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureux : ma chère mère

À mes chères sœurs, qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.

À tous mes amis Khaled, Rafik, Abdelmoundji, Younes pour leur soutien moral et sympathie. À tous ceux qui ont participé à ma formation et sympathie.

Sans oublier mon binôme Djamel pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

Et à toute personne qui occupe une place dans mon cœur.

Amir

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents. Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance pour leurs sacrifices et leurs précieux conseils. Et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A mes frères pour l'amour, l'attention et l'aide qu'ils m'ont apportés.

A tous les membres de ma famille, petits et grands.

A mon binôme AMIR pour son soutien moral, sa patience

A mes amis, ma deuxième famille, vous occupez une place particulière dans mon cœur, je vous souhaite que du bonheur et du succès dans votre vie.

Djamel Eddine

Résumé

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la préparation des poudres de polypyrrole et des électrodes modifiées de l'acier inoxydable par un film de polypyrrole en vue de l'utiliser comme application dans les supercondensateurs. Ce travail rapporte la synthèse des poudres de polypyrrole par polymérisation de pyrrole via plusieurs méthodes chimiques : oxydation rapide (OR), oxydation ménagée (OM). La qualité des poudres est caractérisée par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge de Fourier (FTIR), Le spectre DRX révèle que les matériaux sont de nature amorphe. L'analyse FTIR confirme que les pics sont la principale caractéristique du PPY. Le choix des substrats pour déposer le polypyrrole a été fait en fonction de l'application des supercondensateurs. Le dépôt par drop coating sur le substrat (Acier) afin de former l'électrode a démontré une meilleure qualité, selon la caractérisation électrochimique.

Les avantages de l'emploi de ces matériaux d'électrode à base de polypyrrole offrent la possibilité de les appliqués dans les supercondensateurs. Ceci a comme effet d'augmenter de façon sensible la durée de vie des supercondensateurs, par augmentation de cycle charge/décharge. Quant à notre modeste contribution, nous nous contenterons d'étudier la préparation et la caractérisation des électrodes par voltampérométrie cyclique (VC) et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Abstract

In this context, we have been interested in the preparation of polypyrrole powders and electrodes modified from stainless steel by a polypyrrole film for use in supercapacitors. This work reports the synthesis of polypyrrole powders by pyrrole polymerization via several chemical methods: rapid oxidation (OR), domestic oxidation (OM). Powder quality is characterized by X-ray diffraction (DRX), Fourier infrared spectroscopy (FTIR), DRX spectrum reveals that materials are amorphous in nature. FTIR analysis confirms that peaks are the main feature of the PPY. The choice of substrates for depositing polypyrrole was made according to the application of supercapacitors. Drop coating deposition on the substrate (Steel) to form the electrode showed better quality, according to the electrochemical characterization.

The advantages of using these polypyrrole-based electrode materials offer the possibility of applying them in supercapacitors. This has the effect of significantly increasing the life of supercapacitors, by increasing the load/discharge cycle.

As for our modest contribution, we will confine ourselves to studying the preparation and characterization of electrodes by cyclic voltammetry (VC) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هي إعداد مساحيق البوليبيرول والأقطاب الكهربائية المعدلة من الفولاذ المقاوم للصدأ بواسطة فيلم بولي بيروول لاستخدامه في المكثفات الفائقة. يشير هذا العمل إلى تصنيع مساحيق البولي بيروول عن طريق بلورة البيروول عبر عدة طرق كيميائية: الأكسدة السريعة (OR) ، الأكسدة المنزلية (OM) تتميز جودة المسحوق بحيود الأشعة السينية (DRX) ، والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، ويكشف طيف DRX أن المواد غير متبلورة في الطبيعة. يؤكد تحليل FTIR أن القمم هي السمة الرئيسية لـ PPY. تم اختيار الركائز لإيداع البولي بيروول وفقاً لتطبيق المكثفات الفائقة. أظهر إسقاط ترسيب الطلاء على الركيزة (الفولاذ) لتشكيل القطب الكهربائي جودة أفضل، وفقاً للتوصيف الكهروكيميائي.

توفر مزايا استخدام مواد الأقطاب الكهربائية القائمة على البوليبيرول إمكانية تطبيقها في المكثفات الفائقة. هذا له تأثير زيادة كبيرة في عمر المكثفات الفائقة، من خلال زيادة دورة الحمل/التفريغ.

أما بالنسبة لمساهمتنا المتواضعة، فسوف نقتصر على دراسة إعداد وتوصيف الأقطاب الكهربائية بواسطة قياس الفولتامتري الدوري (VC) والتحليل الطيفي للمعاوقة الكهروكيميائية (EES).

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I: Supercondensateur

Tableau I.1 : Supercondensateurs actuellement commercialisés	8
--	---

Chapitre IV : Matériels et méthodes

Tableau IV.1. Conditions opératoires appliquées aux échantillons du polypyrrole testé	62
---	----

Chapitre V : Résultats et discussion

Tableau V.1 : Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de polarisation de R_p du métal nu dans H_2SO_4	71
Tableau V.2 : Paramètres électrochimique obtenus par le test de Tafel de l'acier inoxydable dans H_2SO_4 à 1 M	72
Tableau V.3 : Paramètres électrochimiques obtenus à partir de de fonction fit et simulation de circuit électrique	73
Tableau V.4 : Potentiels des poudres de polypyrrole dans H_2SO_4 à 1M	74
Tableau V.5 : valeurs des charges des différentes poudres de polypyrrole synthétisées	77
Tableau V.6 : Valeurs de capacité des différentes poudres synthétisée	81
Tableau V.7 : Résultats de la capacité spécifique	82
Tableau V.8 : Paramètres électrochimique obtenus par simulation des courbes d'impédance	89
Tableau V.9 : paramètre électrochimique obtenu par fit et simulation du système PPY/30 °C /20°C	92
Tableau V.10 : Potentiels de système acier inoxydable/PPY dans H_2SO_4 à 1M	94

Listes des figures

Chapitre I: Supercondensateur

Figure I.1 : Photo (a) et schéma (b) d'une bouteille de Leyde	6
Figure I.2 : Schéma d'un supercondensateur	12
Figure I.3 : Structure microscopique d'une électrode au charbon actif (porosité de type cylindrique)	13
Figure I.4 : Structure microscopique d'une électrode en tissu activé	14
Figure I.5 : Topologie d'une alimentation sans interruption	16
Figure I.6 : Circuit de secours avec : (a) une batterie comme source d'énergie (b) des supercondensateurs comme source d'énergie	17
Figure I.7 : Topologie d'une motorisation de véhicule électrique alimentée par source hybride à supercondensateurs	18

Chapitre II: les polymères conducteurs

Figure II.1: Echelle de conductivité électronique des matériaux à température ambiante	27
Figure II.2. PEDOT, en haut forme neutre, en bas forme oxydée (forme conductrice; 300S/cm)	29
Figure II.3. Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique	31
Figure I.4. Mécanisme de polymérisation du pyrrole	32

Chapitre III: Techniques de caractérisations

Figure .III.1 : Représentation d'un cycle de Lissajous	39
Figure.III.2. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant	40
Figure III 3. Représentation d'un voltamogramme cyclique de MnO ₂ à une vitesse de balayage de 10mV/s dans l'électrolyte K ₂ SO ₄ à 0,5M	41
Figure III.4. Voltamogramme d'une réaction redox limitée par la diffusion en solution (a) ; Forme du potentiel imposé par voltamétrie cyclique $E = f(t)$ (b).	42
Figure III.5. Schéma de principe d'un diffractomètre Bruker D8.	44
Figure III.6. Schéma de principe de la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier	45
Figure III.7.formation de l'image (principe optique)	46
Chapitre IV : Matériels et méthodes	
Figure IV.1. Schéma de synthèse chimique de polypyrrole	50
Figure.IV.2 Polymérisation du polypyrrole par oxydation rapide	51
Figure.IV.3 : Récupération du PPY	51
Figure IV.4 Synthèse du PPY par oxydation ménagée	52
Figure IV.5 Le substrat de l'acier inoxydable 304 utilisé pour le dépôt du polypyrrole	53
Figure IV.6 Nettoyage des substrats (acier inoxydable 304)	54
Figure IV.7 dépôt de la solution de PPY sur le substrat	55
Figure IV.8 montage d'un supercondensateur	56
Figure IV.8 Appareillage DRX	56
Figure VI.9 Spectromètre Thermo-Scientific Nicolet IS10 muni d'un cristal ZnSe	57
Figure IV.10 Dispositif de microscope optique	57
Figure.IV.11. Equipment AUTOLAB PGSTAT302N	58
Figure.IV.12. Cellule électrochimique à trois électrodes	59
Figure.IV.13. Electrodes du travail	59

Chapitre V : Résultats et discussion

Figure V.1. Spectres FTIR pour PPY, synthétisés pendant 2 heures à 0°C	65
Figure V.2. Spectres FTIR pour PPY, synthétisés pendant 30 min à 20°C	65
Figure V.3. Spectres FTIR pour PPY, synthétisés pendant 24 heures à 20°C	66
Figure V.4. Spectres FTIR pour PPY, synthétisés pendant 2 heures à 0°C (oxydation ménagée)	66
Figure V.5. Spectres FTIR pour PPY, synthétisés pendant 2 heures à 20°C	67
Figure V.6 : Diffraction des rayons X (DRX) des poudres de PPY préparée avec différentes conditions de synthèse.	68
Figure V.7: Suivi de potentiel libre de l'acier inoxydable au cours du temps d'immersion dans la solution de H ₂ SO ₄ 1 M.	69
Figure V.8: Courbe de la résistance de polarisation linéaire (R _p), du métal nu dans H ₂ SO ₄ à 1M.	70
Figure V.9: Courbes de Tafel enregistré sur l'électrode de l'acier inoxydable dans H ₂ SO ₄ à 1 M	71
Figure V.10 : Diagramme de Nyquist obtenue pour la plaque de l'acier inoxydable dans H ₂ SO ₄ à 1M et leur circuit équivalent	73
Figure.V.11. Voltammogrammes cycliques des poudres synthétisées dans l'acide H ₂ SO ₄ à 1M avec une vitesse de balayage de 10 mV/s	76
Figure.V.12. Charge en fonction de potentiel des poudres synthétisées dans l'acide H ₂ SO ₄ à 1M avant cyclage.	76
Figure.V.13. Voltampérogrammes cycliques à 50 cycles de la poudre PPY/2h/0°C dans H ₂ SO ₄ à 1.M, la vitesse de balayage est de 50 mV/s.	78
Figure.V.14. Voltampérogrammes cycliques à 50 cycles de la poudre PPY/24h/20°C dans H ₂ SO ₄ à 1.M, la vitesse de balayage est de 50 mV/s.	78
Figure.V.15. Voltampérogrammes cycliques de la poudre PPY/OX/Mén/2h/0°C dans H ₂ SO ₄ à 1M, la vitesse de balayage est de 50 mV/s.	79
Figure.V.16. Voltampérogrammes cycliques de la poudre PPY/30 min/20°C dans H ₂ SO ₄ à 1M, la vitesse de balayage est de 50 mV/s.	79
Figure.V.17. Voltampérogrammes cycliques de la poudre PPY/2H/20°C dans H ₂ SO ₄ à 1M, la vitesse de balayage est de 50 mV/s.	80

Figure V.18 : Capacité spécifique en fonction de systèmes des poudres PPY testés	82
Figure.V.19. Voltammogrammes cycliques de système PPY/ox méng dans l'acide H2SO4 à 1M (Vitesses : 10,20, 30, 50, 100, 200 mV/s)	83
Figure.V.20. Voltammogrammes cycliques de système PPY/30 min/20°C dans l'acide H2SO4 à 1M (Vitesses : 10,20, 30,50,100,200 mV/s)	84
Figure.V.21.Voltammogrammes cycliques de système PPY/2h/20°C dans l'acide H2SO4 à 1M (Vitesses : 10,20, 30, 50, 100, 200 mV/s)	84
Figure.V.22.Voltammogrammes cycliques de système PPY/24h/20°C dans l'acide H2SO4 à 1M (Vitesses : 10,20, 30, 50, 100, 200 mV/s)	85
Figure.V.23.Voltammogrammes cycliques de système PPY/2h/0°C dans l'acide H2SO4 à 1M (Vitesses: 10,20, 30, 50, 100, 200 mV/s)	85
Figure V.24 : Diagrammes de Nyquist de la poudre PPY/2h/0C° dans l'électrolyte H2SO4 à 1M	87
Figure V.25 : Diagramme de Nyquist de la poudre PPY/24h/20C° dans l'électrolyte H2SO4 à 1M	87
Figure V.26 : Circuit électrique équivalent	88
Figure V.27 : Diagrammes de Nyquist de la poudre PPY/2h/20 °C dans l'électrolyte H2SO4 à 1M	90
Figure V.28 : Diagrammes de Nyquist de la poudre PPY/30 min /20 °C dans l'électrolyte H2SO4 à 1M et leur circuit équivalent	91
Figure V.29: Diagrammes de Nyquist de la poudre PPY/oxy méng/20C° dans l'électrolyte H2SO4 à 1M.	92
Figure V.30. Potentiel de circuit ouvert de la plaque acier/PPY/ 2h/0 °C	93
Figure V.31. Potentiel de circuit ouvert de la plaque acier/PPY/ 2h/20 °C	93
Figure V.32 : Voltamogrammes cycliques de système acier inoxydable/PPY/2h/0 °C dans H2SO4 à 1 M.	94
Figure V.33 : Voltamogrammes cycliques de système acier inoxydable/PPY/2h/20 °C dans H2SO4 à 1 M.	95
Figure V.34 : Diagramme d'impédance de l'acier inoxydable/PPY/2h/0 °C	96
Figure V.35 : Diagramme d'impédance de l'acier inoxydable/PPY/2h/20 °C	96

Liste d'abréviation

PPY : Polypyrrole

OR : oxydation rapide

OM : oxydation ménage

DRX : la diffraction des rayons X

FTIR : la spectroscopie infrarouge de Fourier

VC : voltampérométrie cyclique

SIE : spectroscopie d'impédance électrochimique

R_p : Résistance de polarisation linéaire

OCP : Suivi du potentiel en circuit ouvert

Remerciements

Dédicaces

Résumé

LISTE DES TABLEAUX

Listes des figures

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : les Supercondensateurs	4
I.1. Les différentes formes de stockage d'énergie	4
I.1.2. Le stockage sous forme d'énergie mécanique	4
I.1.3. Le stockage sous forme d'énergie thermique	4
I.1.4. Le stockage sous forme d'énergie électrochimique	5
I.2. Condensateurs et supercondensateurs	5
I.2.1. La découverte du condensateur	5
I.2.2. Les premiers supercondensateurs	7
I.2.3. Supercondensateur	9
I.2.3.1. Constitution du supercondensateur	9
I.2.3.2. Les différents types de supercondensateurs	12
I.2.3.3. Applications des supercondensateurs	15
Références	20
Chapitre II: les polymères conducteurs	24
II.1. Définition de polymère	24
I.2. Historique	24
II.3. Définition de polymères conducteur	25
II.4. Les différents types des polymères conducteurs	25

II.5. Structure des polymères conducteurs	27
II.5.1. Polymères linéaires	27
II.5.2. Polymères ramifiés	27
II.5.3. Polymères réticulés	28
II.6. Synthèse des polymères conducteurs	28
II.6.1. Principe du dopage des polymères conducteurs	28
II.7. Applications des polymères conducteurs	29
II.8. Le Polypyrrole	30
II.8.1. Propriétés de Polypyrrole	30
II.8.2. Synthèse du Polypyrrole	30
II.8.2.1. Synthèse chimique	30
II.8.2.2. Synthèse électrochimique	31
II.8.3. Mécanisme de polymérisation de pyrrole	31
II.8.4. Applications du polypyrrole	32
Références	33
Chapitre III: Les Techniques de caractérisation	38
III.1. Techniques électrochimiques	38
III.1.1. Les techniques stationnaires	38
III.1.1.1. Suivi du potentiel libre dans le temps	38
III.1.2. Technique non stationnaires	38
III.1.2.1. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	38
III.1.2.2. La voltamétrie cyclique (CV)	41
III.2. Caractérisation chimie-physique	43
III.2.1. La diffraction des rayons X (DRX)	43
III.2.2. La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	44
III.2.3. Microscope optique	45
Références	47

Chapitre IV: Matériels et méthodes	49
IV.1.Synthèse chimique de polypyrrole	49
IV.1.1 Synthèse de PPY par la méthode d'oxydation rapide	50
IV.1.2. Synthèse par oxydation ménagée	52
IV.2.Dépôt des couches minces du polypyrrole	52
IV.2.1.Drop-coating	53
IV.2.2.Nettoyage des substrats	53
IV.2.3. Préparation de la solution de dépôt	54
IV.2.4.Fabrication de supercondensateurs	55
IV.3.Caractérisations physico-chimiques	56
IV.3.1.Diffraction des rayons X	56
IV.3.2.Caractérisation de PPY par la spectroscopie AFTR /ATR	57
IV.3.3. Microscopie optique	57
IV.4.Montage électrochimique	58
IV.4.1.Chaîne électrochimique	58
IV.4.2.Cellule électrochimique	58
IV .4.3. Solution utilisée	60
IV.5.Techniques électrochimiques	60
IV.5.1.Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)	60
IV.5.2.Mesures par la résistance de polarisation linéaire	61
IV.5.3.Test de Tafel	61
IV.5.4.Test par spectroscopie d'impédance électrochimique	61
IV.5.5. Voltammétrie cyclique (VC)	61
Chapitre V: Résultats et discussion	64
V.1.Caractérisation physico-chimique des poudres de PPY	64
V.1.1.Analyse des poudres de polyperrole synthétisées par FTIR	64
IV.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)	67
V.2.Caractérisation électrochimique	69
V.2.1.Etude de l'acier inoxydable (métal nu)	69

V.2.1.1.Suivi de potentiel libre du métal en fonction de temps d'immersion	69
V.2.1.2.La méthode de résistance de polarisation linéaire (Rp)	70
V.2.1.3.Test de Tafel	71
V.2.1.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE	72
V.2.2.Etude électrochimique des poudres de polypyrrole	74
V.2.2.1.synthétisées Potentiel au circuit ouvert (OCP)	74
V.2.2.2.Caractérisation par votammétrie cyclique	75
V.2.2.2.1.Influence des paramètres de synthèse	75
V.2.2.3. Votammétrie cyclique à plusieurs cycles	77
V.2.2.4.Influence de la vitesse de balayage	82
V.2.2.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique des poudres synthétisées	86
V.2.2.6.Différentes composantes sont observables sur ces diagrammes de Nyquist	88
V.2.3. Etude des plaques	93
V.2.3.1.Potentiel à circuit ouvert	93
V.2.3.2.Caractérisation par voltammétrie cyclique	94
V.2.3.3.Spectroscopie d'impédance électrochimique	95
Références	98
Conclusion générale et perspectives	101
ANNEXE	104

Recherche bibliographique

Introduction générale

Face au développement de la production décentralisée de l'énergie électrique, l'insertion de sources intermittentes (éolienne, solaire photovoltaïque...) implique la disponibilité de moyens qui permettent le stockage de l'électricité en quantité suffisante dans des conditions d'exploitation et de coût compatible avec un usage industriel.

Ce stockage de l'énergie électrique est principalement réalisé par les accumulateurs électrochimiques qui permettent avec une assez bonne efficacité d'absorber et de restituer l'énergie accumulée. Cependant la durée de vie et la rapidité de recharge restant insuffisantes pour certaines applications, il est nécessaire de combiner ces accumulateurs à d'autres dispositifs complémentaires pour améliorer l'efficacité et la longévité de l'ensemble.

Les supercondensateurs ou supercapacités constituent une nouvelle génération de composants électrochimiques destinés au stockage d'énergie. Ces composants relativement nouveaux occupent une position véritablement intermédiaire entre les condensateurs électrolytiques et les accumulateurs électrochimiques en terme d'énergie et de puissance spécifiques. Leur intérêt réside dans l'énergie importante, contrairement aux condensateurs, qu'ils sont capables de stocker directement sous sa forme électrique, conservant ainsi la disponibilité immédiate de ladite énergie.

Les polymères conducteurs électroniques dopés p, comme le polypyrrole, le polythiophène, la polyaniline présentent en électrochimie un comportement de type pseudo-capacitif; autrement dit la quantité d'électricité stockée dans le matériau est proportionnelle à la tension appliquée. Cette propriété disparaît quand le polymère est dédopé et devient isolant.

Ces polymères conducteurs ont des capacités spécifiques très élevées, ce qui est bien supérieur à ce que l'on a avec des composés carbonés de type charbon actif. Ces matériaux peuvent donc être utilisés avantageusement comme matière active d'électrode dans des supercondensateurs.

L'objectif général de notre travail est de réaliser un supercondensateur à base de polymère conducteur.

Notre travail est structuré en trois parties distinctes et complémentaires, Dans la première partie sont définis les supercondensateurs (Principe, Types, Constituants, Applications),

Dans la deuxième partie sont définis les polymères conducteurs, en termes de structure chimique, méthodes synthèse et procédés de dopage. Dans la troisième partie le polypyrrole a été étudiée comme exemple de polymères conducteurs, en particulier, sa synthèse et son dopage et la réalisation des supercondensateur.

Chapitre I

Les Supercondensateurs

Chapitre I : les Supercondensateurs

Le stockage de l'énergie est le fait de préserver une quantité d'énergie afin de l'utiliser ultérieurement. Il est au cœur des enjeux actuels et apparaît comme une technologie essentielle permettant d'ajuster la production ainsi que la consommation d'énergie en minimisant les pertes. Il existe différents moyens de stockage. Les sources d'énergies fossiles comme le pétrole ou le charbon peuvent, une fois extraites, être facilement isolées, stockées et transportées. Cependant, cela s'avère plus difficile pour les énergies intermittentes (énergies renouvelables qui ne sont pas disponibles en permanence comme l'énergie solaire ou l'énergie éolienne) ce qui va nécessiter des systèmes de stockage d'énergie spécifiques (accumulateurs, supercondensateurs, piles à combustible..., etc).

Le développement Technologique des équipements portables et des véhicules hybrides et tout électrique nécessite également des dispositifs de stockage permettant l'obtention de fortes densités d'énergie dans un volume limité et pouvant la restituer rapidement.

I.1. Les différentes formes de stockage d'énergie

Il existe plusieurs formes de stockage énergétique : le stockage sous forme d'énergie chimique : c'est le cas notamment des hydrocarbures. Les carburants proviennent des énergies fossiles et ont un rendement de 75% de la source à la pompe [1]. Nous pouvons également citer la production et le stockage du dihydrogène, et notamment de son utilisation dans les piles à combustible.

I.1.1. Le stockage sous forme d'énergie mécanique

Cette catégorie regroupe les voies les plus connues de stockage à grande échelle comme le stockage hydraulique (stockage de grandes quantités d'énergie électrique via l'énergie potentielle de l'eau) ainsi que le stockage à air comprimé (depuis quelques années le stockage à air comprimé via les énergies solaire et éolienne fait l'objet d'installations pilotes en Allemagne et aux Etats-Unis) [2,3].

I.1.2. Le stockage sous forme d'énergie thermique

Il existe principalement deux types de stockage thermique, le stockage par chaleur sensible et le stockage par chaleur latente. Le premier provient du fait de l'élévation de la température d'un

matériau (principe, entre autres, des chauffe-eau solaires). Le second est basé sur l'énergie mise en jeu lors du changement d'état d'un matériau (par exemple lors du passage de l'état solide à l'état liquide). Bien que pour le moment le stockage thermique soit peu utilisé, son intérêt devrait croître avec le développement des fermes solaires thermodynamiques [4].

I.1.3. Le stockage sous forme d'énergie électrochimique

Dans cette catégorie nous pouvons citer principalement les accumulateurs électrochimiques (batteries au plomb, Ni-MH, Li-ion, Na-ion...) possédant de grandes densités d'énergie ainsi que les supercondensateurs qui eux possèdent de grandes densités de puissance [5]. Le stockage d'énergie se produit par l'intermédiaire de réactions électrochimiques ayant lieu aux bornes des électrodes du dispositif (cas des accumulateurs électrochimiques ou de certains types de supercondensateurs) ou simplement par un stockage électrostatique des charges à l'interface des électrodes (cas des supercondensateurs électrostatiques). Les supercondensateurs sont capables de se charger et se décharger rapidement (de l'ordre de la seconde) et ce de façon répétable sur des centaines de milliers de cycles [6,7]. Ce sont notamment ces derniers qui ont fait l'objet de ce travail du mémoire et plus précisément l'étude électrochimique des matériaux d'électrodes pour supercondensateurs

I.2. Condensateurs et supercondensateurs

I.2.1. La découverte du condensateur

L'électricité est connue depuis l'antiquité : le mathématicien grec Thalès de Milet découvre qu'un morceau d'ambre jaune frotté sur sa toge permet de soulever de petits objets et décrit les premiers effets apparents de l'électricité statique. Au XVIIème siècle, William Gilbert, scientifique anglais, commence une étude systématique de l'électrisation de différents objets et montre que d'autres substances ont les mêmes propriétés que l'ambre. C'est d'ailleurs lui qui propose de nommer ce phénomène "électricité" en rappel du nom grec de l'ambre jaune «elektron». Un siècle plus tard, Stephen Gray, scientifique anglais, poursuit ces expériences d'électrisation et classe les corps en deux catégories : ceux qui laissent passer les «effluves» électriques, les conducteurs, et ceux qui les conservent à leur surface, les isolants. Au XVIIIème siècle, Du Fay, chimiste français constate que deux objets frottés contre de l'ambre se repoussent. De même lorsque que deux objets sont frottés avec du verre ils se repoussent. Au contraire, les objets

frottés avec de l'ambre attirent ceux frottés avec du verre. Il parle alors de l'existence de deux fluides électriques : l'électricité vitreuse et l'électricité résineuse. Pendant cette période, l'électricité statique est sujette à de nombreuses expérimentations. Un point clé reste le stockage de cette électricité ; les corps électrisés perdent, en effet, rapidement leur état électrique lorsqu'ils sont exposés à l'air libre. Pour résoudre ce problème, Van Musschenbroek, physicien hollandais, eut l'idée d'entourer un objet électrisé par un corps non conducteur, pour "piéger l'électricité". En 1745, à Leyde aux Pays-Bas, il tente, avec l'assistance d'Allaman et Cuneus, d'électriser de l'eau contenue dans une bouteille [8]. Ils tentent l'expérience avec une bouteille en verre (isolant) remplie d'eau (conductrice) que Musschenbroek tient à la main. Ils électrisent l'eau en y plongeant un fil de laiton relié à une machine électrostatique. Une fois la bouteille chargée, Musschenbroek veut retirer le fil de laiton. C'est alors qu'il reçoit une décharge électrique et croit mourir. La bouteille de Leyde (figure II.1) a donc accumulé, "condensé", de l'électricité. Elle est l'ancêtre des condensateurs [9].



Figure I.1 : Photo (a) et schéma (b) d'une bouteille de Leyde.

La bouteille de Leyde est successivement améliorée [10], d'abord par Bevis, scientifique anglais, qui a l'idée de tapisser l'extérieur et l'intérieur de la bouteille de deux feuilles de papier d'étain ; le métal intérieur est relié à une tige métallique qui forme la seconde armature de la bouteille. Il a également découvert qu'un plateau de verre recouvert d'une mince feuille d'étain produit les mêmes effets qu'une bouteille de Leyde. Cette expérience lui a permis de montrer que « la force électrique dépend de la grandeur de la surface recouverte et armée, et non de la masse de la

matière qui recouvre le carreau. ». On constate aussi, dès 1746, que l'on peut augmenter encore la puissance des décharges, en augmentant la surface des feuilles métalliques en contact avec le verre (on construit des bouteilles plus grosses), en diminuant l'épaisseur du verre ou en groupant les bouteilles en "batterie". On découvre aussi que la forme en bouteille importe peu : deux "armatures" métalliques planes séparées par un simple carreau de verre font aussi bien l'affaire. Enfin, en 1756, Aepinus montre que le verre n'est pas nécessaire, les plaques peuvent être séparées simplement par de l'air. C'est le "condensateur d'Aepinus". Tout diélectrique (isolant) peut séparer les deux armatures d'un condensateur, d'où le nom de condensateur diélectrique.

Dans le même temps, Benjamin Franklin tente d'expliquer le phénomène. Il constate que l'électrisation de la feuille d'étain intérieure entraîne l'électrisation automatique de la feuille extérieure dans un sens opposé, c'est ce qu'il appelle les charges positive et négative de l'électricité. Il suppose que la charge à l'intérieur de la bouteille est positive et que les charges positives à l'extérieur vont être repoussées alors que les charges négatives extérieures vont être retenues contre la paroi extérieure. Cependant le verre, isolant, empêche les charges de signes contraires de se rejoindre, il se produit donc une accumulation de charges électriques de signe contraire de part et d'autre de la paroi ; ce déséquilibre n'est rompu que si on rétablit un contact entre les deux armatures de la bouteille. Franklin a ainsi l'intuition que la décharge de la bouteille de Leyde est liée à une remise en équilibre des deux excès de charge existants à la surface de la bouteille.

Aujourd'hui un condensateur est constitué de deux électrodes séparées par un diélectrique. Les charges sont stockées à la surface du diélectrique.

I.2.2. Les premiers supercondensateurs






Un supercondensateur fonctionne de façon analogue à un condensateur mais le stockage de l'énergie se fait par stockage des ions à l'interface matière active/électrolyte. L'explication du fonctionnement des supercondensateurs est basée sur le concept de la double couche électrochimique, théorie qui a été développée au cours du XIX^{ème} siècle en premier lieu par Helmholtz, puis par Gouy, Chapman, Stern et Grahame.

C'est en 1957 que Becker, de la société General Electric, pose le premier brevet pour un supercondensateur composé d'électrodes à base de carbone poreux et d'un électrolyte aqueux.

En 1969 la société Sohio Corporation propose un nouveau dispositif avec un électrolyte organique permettant une tension de fonctionnement plus grande. Ce brevet est cédé à NEC en 1971 qui commercialisera avec succès les premiers supercondensateurs sous le nom de "supercapacitor".

Les "supercapacitors" étaient des dispositifs de petite dimension (capacités de quelques farads, énergie spécifique modeste, de l'ordre de $0,5 \text{ Wh.kg}^{-1}$), destinés à des applications de faible puissance, telle que la sauvegarde mémoire. A la fin des années 70 et au cours des années 80, plusieurs entreprises se lancent dans la production de supercondensateurs : Panasonic (Matsushita Electric Industrial Company) développe en 1978 la série "Gold Capacitor", également dédiée à la sauvegarde mémoire ; Elna, en 1987, sort une série baptisée "Dynacap", pour des applications de faible puissance. Les supercondensateurs de puissance apparaissent dans les années 90. Aujourd'hui, les supercondensateurs ont des densités d'énergie comprises entre 1 et 10 Wh.kg^{-1} et des densités de puissance pouvant aller jusqu'à 20 kW.kg^{-1} . Le tableau II.1 montre des exemples de l'état actuel de l'art : quelles sociétés commercialisent des supercondensateurs et quelles en sont les performances.

Tableau I.1: Supercondensateurs actuellement commercialisés [11].

Fabricant	Tension (V)	Capacité (F)	Résistance série (ohm)	Energie spécifique (Wh.kg^{-1})	Puissance spécifique (kW.kg^{-1})	Masse (kg)	
Batscap	2,7	2600	0,3	5,3	20	0,5	
LS Cable	2,8	3000	0,3	5,2	10,4	0,63	
Maxwell Technologies	2,7	3000	0,29	5,5	11,4	0,55	
NessCap	2,7	3500	0,28	5,2	9,7	0,67	
Nippon Chemicon	2,5	2400	0,7	4	4,3	0,52	

Les termes supercondensateur, « condensateur à double couche électrochimique » et ultracondensateur sont employés indifféremment dans la littérature. Dans la suite de ce travail, seul le terme supercondensateur sera utilisé.

Devant les problèmes liés au coût du pétrole et à l'augmentation de la production de gaz à effet de serre, le développement des véhicules électriques est devenu un enjeu important. Par conséquent, on constate une augmentation des recherches sur les différents systèmes de stockage de l'énergie : batteries, condensateurs. Les supercondensateurs occupent une place de choix dans ces recherches de par leur possibilité de fournir de grandes puissances et de stocker de l'énergie. On constate, en effet, que le nombre de publications ou de brevets concernant les supercondensateurs sont en constante augmentation : les recherches contenant les expressions supercondensateur, ultracondensateur ou « condensateur électrochimique à double couche » sur SciFinder (base de données en chimie) aboutissent à un total d'environ 3500 publications dont environ 2800 ces dix dernières années. De même une recherche de brevets sur les mêmes expressions à partir de Patentscope (moteur de recherche pour les brevets internationaux) [12] aboutit à environ 400 brevets.

I.2.3. Supercondensateur

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage de l'énergie (sous forme d'électricité) composés de deux électrodes souvent identiques (cas de la plupart des supercondensateurs commercialisés), séparées par un électrolyte. Le principe fondamental de leur fonctionnement est basé sur la formation d'une double couche électrochimique à l'interface électrode/électrolyte [13] . A l'instar des accumulateurs, ce sont des systèmes rechargeables. Ils possèdent des densités d'énergie inférieure à celle des batteries mais du fait de leur capacité à se décharger rapidement peuvent atteindre des densités de puissance élevées. Ainsi, leurs performances se situent entre celles des accumulateurs (en termes d'énergie) et celles des condensateurs classiques (en termes de puissance).

I.2.3.1. Constitution du supercondensateur

Comme nous venons de le voir, les matériaux formant le supercondensateur doivent être choisis avec soin. Ce sont eux, en effet, qui déterminent les caractéristiques du supercondensateur

(résistance, capacité, tension de cellule) et donc les performances en termes de densités d'énergie et de puissance.

Matériaux d'électrodes

Il y a trois grandes catégories de matériaux d'électrodes : les charbons actifs, les oxydes métalliques, et les polymères conducteurs électroniques. Historiquement, les charbons actifs furent les premiers employés industriellement, et restent aujourd'hui la technologie d'électrode la plus répandue. Comme déjà dit auparavant, les dispositifs associés fonctionnent sur le principe électrostatique de la couche double électrique, et présentent à ce titre une puissance spécifique élevée, de plusieurs kW.kg⁻¹, et une durée de vie, théoriquement infinie, de plus de 100000 cycles en pratique. Les carbones utilisés peuvent se présenter sous différentes formes, suivant les constructeurs : carbone pulvérulent, fibre de carbone, nanotubes. Les surfaces spécifiques sont supérieures à 1000 m².g⁻¹, et peuvent atteindre 3000 m².g⁻¹. A noter que seule une fraction relativement faible de cette surface est utile (ions parfois trop grands pour accéder à la microporosité, porosité plus ou moins fermée par la présence de liants ou d'impuretés). Les capacités spécifiques observées restent tout de même élevées, de l'ordre de 120 F.g⁻¹ à 180 F.g⁻¹ en milieu aqueux (acide sulfurique), et de 60 F.g⁻¹ à 100 F.g⁻¹ en milieu organique. Les deux autres technologies d'électrodes utilisent des matériaux, en l'occurrence les oxydes métalliques conducteurs électroniques (oxyde de ruthénium, oxyde d'iridium) et les polymères conducteurs électroniques (polypyrole, polythiophène, polyaniline), permettant d'obtenir une interface électrode-électrolyte pseudo-capacitive. Ces technologies sont onéreuses, et certains problèmes concernant les polymères conducteurs (stabilité en température, puissance et cyclabilité limitées) restent à résoudre.

Electrolyte

Le choix de l'électrolyte est au moins aussi important que celui du matériau d'électrode. De fait, l'électrolyte conditionne la tenue en tension du dispositif, et donc son énergie spécifique et sa puissance spécifique, toutes deux variant comme le carré de la tension nominale. En outre, la puissance spécifique du dispositif est également fonction de sa résistance interne, laquelle dépend en partie de la conductivité de l'électrolyte, c'est-à-dire :

- De la concentration en porteurs de charge libres (fonction de la solubilité du sel dans le solvant, et du taux de dissociation du sel) ;
- De la mobilité de ces porteurs (fonction de la viscosité du solvant et de la taille effective des ions en solution) ;
- De la solvatation des ions ;
- De la valence des ions.

Enfin, la capacité spécifique du dispositif, et ce faisant son énergie spécifique, dépend en autres choses de la taille effective des ions en solution. On trouve deux types d'électrolyte pour supercondensateurs : les électrolytes aqueux, tels que l'acide sulfurique ou la potasse, et les électrolytes organiques, tel que le carbonate de propylène ou l'acétonitrile. Les électrolytes aqueux, historiquement les premiers employés pour la réalisation industrielle des supercondensateurs, présentent une excellente conductivité ionique (de l'ordre de 1 S.cm^{-1}), de sorte qu'ils permettent d'obtenir des puissances spécifiques de quelques kW /kg. De plus, les ions sont de taille relativement faible (1 à 2 nanomètres) et accèdent facilement à la microporosité de la matière active de l'électrode. Aussi observe-t-on des capacités plus élevées en milieu aqueux qu'en milieu organique (pour lequel les ions, de taille généralement plus importante, voient une surface effective plus faible). En revanche, la tenue en tension des supercondensateurs à électrolyte aqueux est limitée à 1,2 V, tension d'électrolyse de l'eau. Par conséquent, l'énergie spécifique de ces dispositifs est faible, typiquement de 1 Wh.kg^{-1} . L'utilisation d'électrolytes organiques permet d'obtenir des tensions de polarisation, sans effets faradiques, plus importantes. Actuellement, la tension nominale des dispositifs à électrolyte organique est de 2,5 V. La densité d'énergie, de l'ordre de 5 Wh.kg^{-1} , est donc considérablement accrue. Cependant, la conductivité ionique de ces composés étant médiocre (elle dépasse difficilement $0,03 \text{ S.cm}^{-1}$), le gain en tension de service ne se traduit que par une augmentation modérée de la puissance spécifique, ce par rapport aux dispositifs à électrolyte aqueux.

Séparateur

La construction des supercondensateurs fait également intervenir une membrane isolante poreuse, donc conductrice ionique, séparant les deux électrodes imprégnées d'électrolyte. Généralement, on utilise des séparateurs en plastique permettant d'obtenir des épaisseurs et des porosités variables.

D'autres matériaux sont aussi employés, comme le polypropylène, le celgard ou le papier cellulosique avec fibres polymères de renfort. Élément indispensable pour le fonctionnement correct des supercondensateurs, le séparateur introduit un terme supplémentaire, dépendant de son taux de porosité, dans la résistance totale du composant [14].

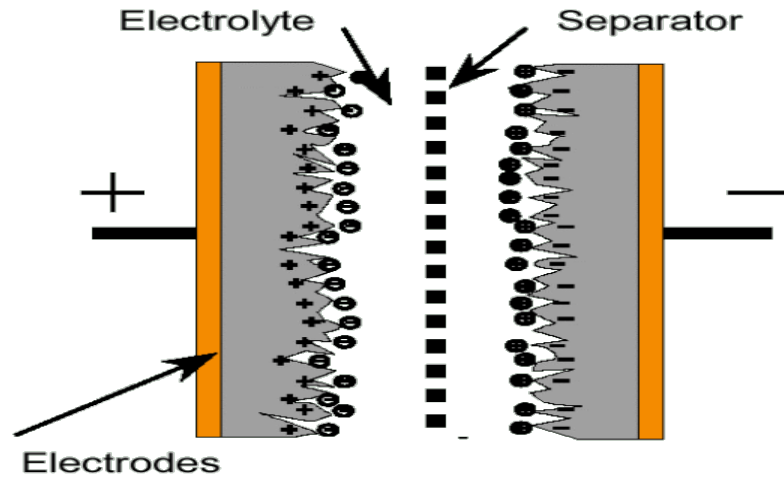


Figure I.2. Schéma d'un supercondensateur

I.2.3.2. Les différents types de supercondensateurs

Les supercondensateurs et leur principe de fonctionnement général ont été décrits précédemment. Cependant, il existe différentes technologies qui nous amènent à différencier et classer les supercondensateurs dans des catégories distinctes. Ces différences sont notamment basées sur la nature du matériau actif utilisé pour les électrodes et sur le mode de stockage de l'énergie au sein de ces matériaux. Nous pouvons ainsi distinguer deux modes de stockage d'énergie.

➤ Supercondensateurs à stockage d'énergie électrostatique

Actuellement, la technologie la plus répandue est celle au charbon actif, dont les surfaces spécifiques dépassent $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, et atteignent $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [15, 16]. Ces supercondensateurs fonctionnent selon un principe du type électrostatique : l'électricité est stockée par accumulation d'ions dans la couche double électrique existant à l'interface électrode-électrolyte. L'absence de véritables réactions chimiques permet une excellente réversibilité, et donc une durée de vie, théoriquement infinie, de plus de 100 000 cycles en pratique. Citons deux autres particularités de ces supercondensateurs :

- Le stockage d'énergie principalement électrostatique leur confère une puissance spécifique potentiellement élevée, typiquement d'un seul ordre de grandeur inférieure à celle des condensateurs électrolytiques ;
- Le faible coût des procédés de fabrication et surtout de la matière première.

Le charbon actif est obtenu par calcination et activation de matières hydrocarbonées comme le bois de pin. Il existe deux types d'activation : physique ou chimique. Dans le premier cas, les produits végétaux sont broyés, concassés et carbonisés à 600 °C. L'activation est réalisée par un mélange de vapeur d'eau et de gaz carbonique CO₂. Le charbon obtenu est relativement exempt d'impuretés et présente une porosité peu distribuée. Dans le second cas, une sciure de bois de pin est imprégnée avec de l'acide orthosympathique et puis chauffée à haute température. Ces charbons ont une distribution de porosité importante (figure II.3).

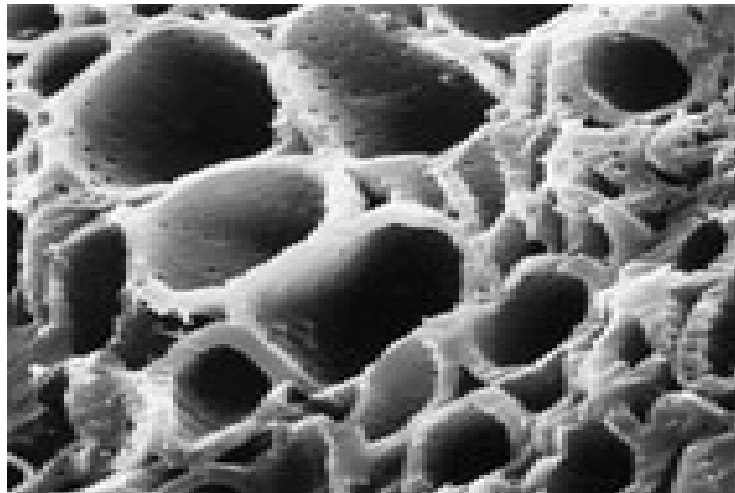


Figure I.3 : Structure microscopique d'une électrode au charbon actif (porosité de type cylindrique)

D'autres technologies sont basées sur l'utilisation de tissu de carbone (super-capacités Maxwell). C'est un produit ayant comme précurseur des fibres polymères ayant subi une calcination et une activation physique, avec dans certains cas une co-activation chimique. Cette dernière se fait au moyen de produits comme des hydroxydes de terres rares ou de nickel, qui en réagissant avec le carbone créent une porosité particulière (figure II.4). Les surfaces spécifiques sont dans ce cas aussi importante, typiquement de 2000 m² .g⁻¹. Ces produits présentent des porosités bien supérieures aux charbons actifs, une meilleure conductivité électronique avec moins d'impuretés. Les procédés de fabrications restent toutefois onéreux.



Figure I. 4. Structure microscopique d'une électrode en tissu activé

Notons à ce niveau que, même si la surface spécifique de ces matériaux est relativement élevée, seule une fraction de cette surface, celle accessible aux ions de l'électrolyte, est utile. En effet les ions peuvent être trop grands pour accéder à la microporosité (pores de taille inférieure à 2 nanomètres). De plus, la porosité peut être plus ou moins fermée par la présence de liants ou d'autres impuretés. Ainsi pour une surface spécifique de $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, la surface utile pourra n'être que de $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les capacités spécifiques observées restent tout de même élevées, de l'ordre de $120 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ à $180 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ en milieu aqueux (acide sulfurique), et de $60 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ à $100 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ en milieu organique.

➤ **Supercondensateurs à stockage d'énergie électrochimique**

Cette technologie utilise des matériaux d'électrodes permettant d'obtenir une interface électrode-électrolyte pseudo-capacitive. Deux types de matériaux sont utilisés [17, 18] :

- Les oxydes métalliques conducteurs électroniques ;
- Les polymères conducteurs électroniques ;

Concernant les oxydes métalliques, il est impératif que ceux-ci ne se dissolvent pas dans le milieu électrolytique, ce qui limite le nombre de candidats possibles. On utilise principalement l'oxyde de ruthénium ou l'oxyde d'iridium en milieu acide sulfurique [19]. Cette technologie est relativement onéreuse, aussi bien au niveau de la matière première qu'à celui des procédés

de fabrication. En outre, le comportement électrique de ces supercondensateurs est complexe. Quant aux polymères conducteurs électroniques, tels que le polypyrole [20], le polythiophène ou la polyaniline, ils permettent d'obtenir des capacités spécifiques élevées, de l'ordre de 200 F.g⁻¹ et pouvant atteindre 400 F.g⁻¹. De nombreux problèmes restent cependant à résoudre, notamment à la stabilité en température, ainsi qu'à une puissance et une cyclabilité limitées.

I.2.3.3. Applications des supercondensateurs

Dans les applications qui se précisent actuellement, les supercondensateurs sont utilisés en remplacement et surtout en complément des piles et accumulateurs électrochimiques afin d'assurer la fonction puissance qui leur fait défaut. On trouvera ces composants dans les systèmes nécessitant une importante énergie délivrée en un temps bref. Les principaux secteurs concernés par les supercondensateurs sont :

- L'informatique et la télécommunication pour les petits composants à faible énergie spécifique;
- les alimentations de secours et l'automobile concernant les composants à haute énergie et haute puissance spécifiques.

Bien d'autres applications sont envisageables, et ce dans de nombreux secteurs d'activités : médical (défibrillateur), industriel (robotique), militaire (canon électromagnétique).

Informatique et télécommunication

Le secteur des télécommunications porte un intérêt à ces composants dans les mémoires de sauvegarde en remplacement des batteries [21]. Les supercondensateurs présentent également un intérêt en complément des batteries dans la radiotéléphonie où l'on doit disposer d'énergie durant des temps très courts (1 ms) excluant l'utilisation de batteries à forte impédance [22]. De même, ils pourraient être exploités comme sauvegarde de mémoire en informatique [23]. Leurs principaux avantages en comparaison avec les générateurs électrochimiques sont leur robustesse, leur grande fiabilité, leur importante puissance spécifique et une durée de vie équivalente à celle des composants passifs auxquels on les associe [24, 25].

✚ Alimentations de secours

En raison de l'augmentation de la densité d'énergie, les supercondensateurs pourraient pour des moyennes et faibles puissances (inférieure à 10 kW) remplacer efficacement les accumulateurs au plomb dans les alimentations de secours, schématiquement constituées d'un chargeur, d'un élément de stockage d'énergie (l'élément typique est l'accumulateur au plomb), d'un onduleur et d'un dispositif actionnant le passage automatique sur l'alimentation de secours en cas de défaillance du réseau (figure II.5,) [26].

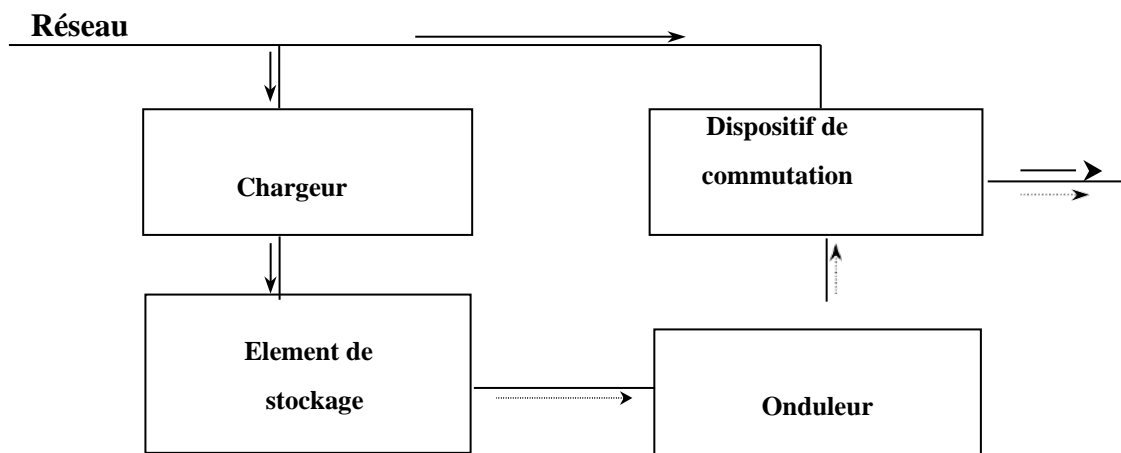


Figure I. 5. Topologie d'une alimentation sans interruption

En forte puissance (>100 kW), les dispositifs de stockage d'énergie comme les SMES sont compétitifs avec les batteries, mais en faible puissance (< 10 kW), les batteries constituent jusqu'à présent le meilleur élément de stockage d'énergie. Pour cette gamme de puissance, les nouveaux supercondensateurs peuvent remplacer les accumulateurs à plomb dont les inconvénients majeurs sont une durée de vie limitée (de deux à quatre années), des possibilités de défaillance brutale, un suivi difficile de leur état de charge et un coût de maintenance relativement élevé (le remplacement de la batterie coûte pratiquement 30 % du prix original de l'alimentation). L'utilisation d'un banc de supercondensateurs nécessite toutefois de réguler, par une conversion continu-continu, la tension d'entrée de l'onduleur, afin de compenser la décharge des supercondensateurs (figure II.6).

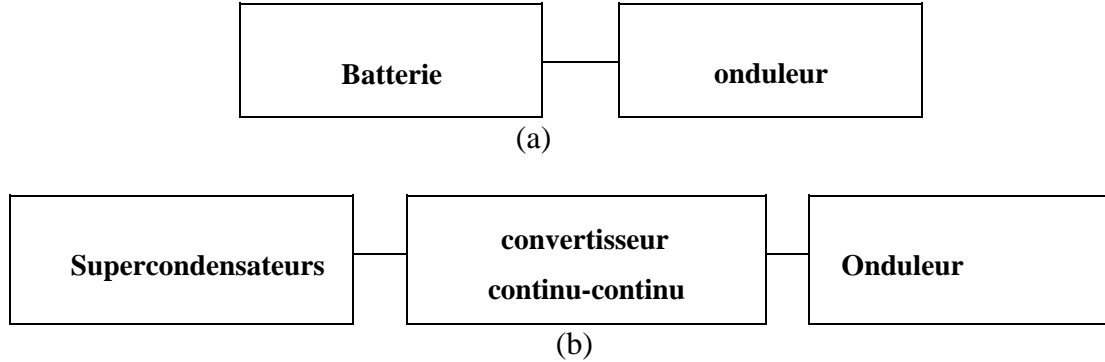


Figure I.6. Circuit de secours avec : (a) une batterie comme source d'énergie (b) des supercondensateurs comme source d'énergie

✚ Secteur automobile

Le secteur automobile dans son ensemble, et le véhicule électrique en particulier, constitue un terrain fertile pour l'utilisation des supercondensateurs. Siemens-Matsushita et Saft estiment que ce secteur sera le premier marché véritablement de volume pour les supercondensateurs. Dans les véhicules à moteur thermique, on pourra trouver avantage à coupler un banc de supercondensateurs à la batterie de bord pour répondre aux appels de puissance de certains organes : démarreur, système de préchauffage des pots catalytiques, suspension active, direction assistée [27, 28]. Quant aux véhicules électriques, les sources d'énergie utilisées jusqu'à présent ne permettent pas d'atteindre un niveau de performances élevé. Les batteries de traction sont, dans ces conditions, dimensionnées en termes d'énergie indispensable pour l'obtention des performances souhaitées, notamment en autonomie, et en termes de puissance de pointe nécessaire pour les phases d'accélération ou de dépassement, ce qui se révèle être une contrainte sévère et pénalisante. Les constructeurs de batteries n'étant pas très optimistes sur une évolution rapide des performances de leurs produits, il était intéressant de réfléchir à des solutions mettant en œuvre une source d'énergie auxiliaire. Parmi les solutions technologiques possibles, celle faisant appel aux supercondensateurs paraît très intéressante, non seulement en raison des caractéristiques de ces composants dont nous avons fait mention auparavant, mais de surcroît parce que le stockage d'énergie est statique, et que ladite énergie est d'une part prête à l'emploi,

et d'autre part aisément contrôlable par conversion électronique de puissance. La figure II.7 montre une des configurations permettant l'intégration de supercondensateurs dans un véhicule électrique [29, 30, 31]

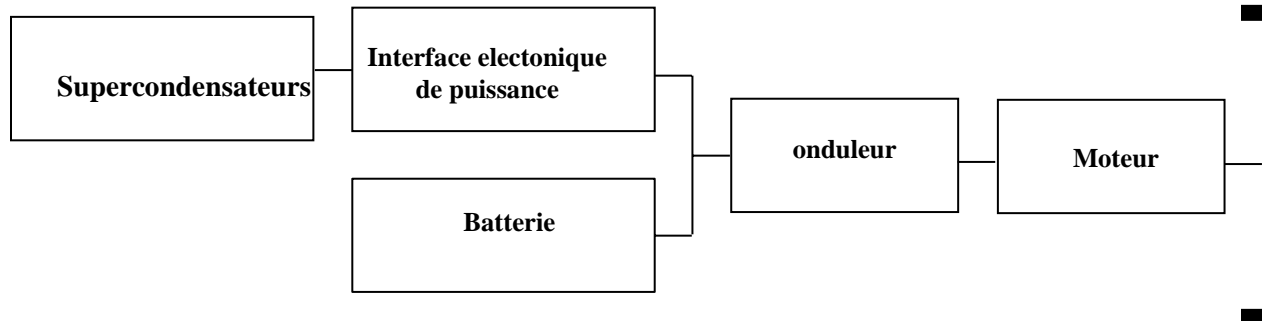


Figure I.7. Topologie d'une motorisation de véhicule électrique alimentée par source hybride à supercondensateurs

Les avantages apportés par les supercondensateurs sont nombreux : augmentation de la puissance disponible, de l'autonomie et de la durée de vie des batteries, récupération efficace de l'énergie au freinage..., etc. Il faut tout de même garder à l'esprit que si cette utilisation demande une interface électronique pour gérer l'intervention des supercondensateurs, celle-ci a un rendement et un coût qui peuvent devenir un obstacle majeur.

✚ Autres applications

Dans leurs articles [32, 33], S.A. Merryman et D.K. Hall proposent d'évaluer les performances et avantages apportés par les supercondensateurs dans le cadre d'une utilisation en complémentarité avec les batteries. L'application, qui relève du domaine des recherches spatiales, envisage la réalisation d'une source de puissance pour actionneurs électromécaniques, pour fusées de démarrage de navettes spatiales, actionneurs actuellement développés comme alternative aux actionneurs hydrauliques.

Le banc de supercondensateurs employé par les auteurs est constitué de composant 470 F/2,3V proposés par Panasonic (Matsushita) dans sa série baptisée Power Capacitors. 112 unités choisies parmi 120, sont mises en série pour atteindre le niveau de tension (300 V) imposé par la charge, les auteurs estimant que ces composants peuvent fonctionner sous une tension

nominale de 2,7 V. Pour étudier la faisabilité et avantages du système, les auteurs proposent une comparaison des résultats obtenus dans les trois cas de figure possibles :

- source de puissance constituée uniquement par les batteries ;
- source de puissance constituée uniquement par le banc supercondensateurs, le but étant de montrer l'aptitude du banc à couvrir à lui seul les transitoires de puissance imposés par la charge ;
- source de puissance hybride, réalisée par mise en parallèle directe du banc de supercondensateurs et des batteries.

Ces essais ont montré que dans le troisième cas de figure, les batteries ne fournissent que 15 à 20 A au maximum, à comparer aux quelques 65 à 70 A fournis lorsqu'elles sont utilisées seules. Ceci réduit énormément les contraintes sur les batteries, et permet leur dimensionnement en fonction de la seule puissance moyenne consommée par la charge, les régimes transitoires étant dévolus au banc de supercondensateurs. Dans ces conditions, l'étude souligne un gain en poids de 59 % avec la source hybride, par rapport au cas pour lequel la source est constituée uniquement de batteries. Un autre exemple d'application, envisageant l'utilisation des supercondensateurs en remplacement des batteries, est celui des conditionneurs de réseaux de type Statcon, pour lesquels on peut envisager une solution à base de supercondensateurs pour l'élément de stockage. S.M. Halpin et al. [34] ont étudié la faisabilité d'un tel système, dans le cas d'un réseau 13,8 kV - 500 kVA. Les auteurs se sont en particulier penchés sur le dimensionnement d'un l'élément de stockage permettant, pour une charge de 300 kW, de conserver la tension réseau dans une fourchette de tolérance de 5% durant la première seconde de coupure. Le banc de supercondensateurs qui en résulte, avec ses quelques 4 535 capacités 470 F - 2,3 V, peut paraître démesuré (il est estimé, par les auteurs, à plus de 200000 US\$). L'effet de série, s'il se produit, est toutefois susceptible de le rendre compétitif avec la technologie micro-SMES.

Références

- [1]. www.connaissancedesenergies.org.
- [2]. "PG&E teste le stockage de l'énergie par air comprimé", *Energine*, 28 août 2009.
- [3]. "Energie renouvelable : bientôt le stockage par air comprimé ?", *L'expansion.com*, 15 janvier 2010.
- [4]. Solaire thermodynamique (à concentration), www.connaissancedesenergies.org, le 05 Février 2016.
- [5]. M. Winter, R.J. Brodd, What are batteries, fuel cells, and supercapacitors ?, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4245–4270.
- [6]. M. Vangari, T. Pryor, L. Jiang, Supercapacitors: review of materials and fabrication methods, *J. Energy Eng.* 139 (2012) 72–79.
- [7]. B.E. Conway, *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [8]. <http://www.ampere.cnrs.fr/parcourspedagogique/zoom/18e/bouteilleleyde/>.
- [9]. http://web.crdp-poitiers.org/manifestations/expo_physique/images/FICHE%20bouteille%20de%20Leyde.pdf.
- [10]. http://www.physique.vije.net/1STI/electricite_m.php?page=condensateurs1.
- [11]. Energy, Basic Research Needs for Electrical Energy Storage - Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Electrical Energy Storage (April 2007).
- [12]. <http://www.wipo.int/patentscope/fr/>.
- [13]. R.A. Rightmire, *Electrical energy storage apparatus*, (1966).
<http://www.google.com/patents/US3288641>.
- [14]. I. BISPO-FONSECA, J.F. FAUVARQUE, "Analyse des composantes de la résistance série d'un supercondensateur à électrolyte organique", *Journées d'Etudes sur les Supercondensateurs*, Paris, Février 1998
- [15]. X. ANDRIEU, L. MOREAU, B. PICHON, "Etude comparative d'électrodes de carbone pour supercapacités à électrolyte organique", *Journées d'Etudes sur les Supercondensateurs*, Paris, Février 1998
- [16]. P. LE GOFF, "Quelques informations sur des techniques de stockage de l'énergie", Site Internet <http://pl.legoff.free.fr>

- ✚ [17]. A.F. BURKE, T.C. MURPHY, "Material characteristics and the performances of electrochemical capacitors for electric / hybrid vehicle applications", Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion – Batteries, Capacitors and Fuel Cells Symposium, pp. 375-395, 1995
- ✚ [18].M.F. ROSE, "Performance characteristics of large surface areas chemical double-layer capacitors", 33rd International Power Sources Symposium, pp. 572-591, Penningham, 1988
- ✚ [19].D. EVANS, J. ZHENG, S. ROBERSON, "Improved capacitor using amorphous RuO₂", Site Internet <http://www.evanscap.com/technical.html>
- ✚ [20]. D. NAEGELE, "Polypyrrole supercapacitors", Electronic properties of conjugated polymers III – Basic models and applications : proceedings of International Winter School on Electronic Properties of Polymers and Related Compounds, Vol. 91, pp. 428-431, March 1989
- ✚ [21]. T. ROBBINS, J.M. HAWKINS, "Power telecommunications network interfaces using photovoltaic cells and supercapacitors", 19th International Telecommunications Energy Conference, pp. 523-528, USA, 1997
- ✚ [22].J.R. MILLER, "Battery-capacitor power source for digital communication applications : simulations using advanced electrochemical capacitors", The Electrochemical Society Proceedings, Vol. 95-29, pp. 246-254, USA, 1995
- ✚ [23].Y. MORI, "Electric double-layer capacitors replace backup batteries for microcomputers", Journal of Electronic Engineering, pp. 60-62, Japan, April 1992
- ✚ [24]. T. HASHIMOTO, "Electric double –layer capacitors back up momentary power cut", Journal of Electronic Engineering, Vol. 28, Fasc. 298, pp. 116-118, Japan, October 1991
- ✚ [25]. C. FRANZO, "Double layer capacitor technology overview and IC memory card application", Masters of Applied Science, University of Toronto, 1993
- ✚ [26].S.M. HALPIN, S.R. ASHCRAFT, "Design considerations for single-phase uninterruptible power supply using double-layer capacitors as the energy storage element", IEEE-IAS'96, Vol. 4, pp. 2396-23403, USA, 1996
- ✚ [27]. R. BONERT, S. REICHERT, "Super-capacitors for peak load shaving of batteries", EPE'97, pp. 1.055-1.060, Trondheim, September 1997

- ✚ [28].X. ANDRIEU, "Principe, caractéristiques et applications des supercondensateurs", EPF'96, pp. 269-271, Grenoble, 1996
- ✚ [29].A.F. BURKE, J.E. HARDIN, E.J. DOWGIALLO, "Application of ultracapacitors in electric vehicle propulsion systems", 34th International Power Sources Symposium, pp. 328-333, USA, 1990
- ✚ [30]. A.F. BURKE, E.J. DOWGIALLO, "Ultracapacitors technology update and electric drive vehicle evaluations", 11th International Electric Vehicle Symposium, Vol. 2, pp. 19.07 (1-13), Italy, August 1997
- ✚ [31].E.J. DOWGIALLO, A.F. BURKE, "Ultracapacitors for electric and hybrid vehicles – A technology update", 11th International Electric Vehicle Symposium, Vol. 3, pp. 19.07/1-13, Italy, 1992
- ✚ [32].S.A. MERRYMAN, D.K. HALL, "Chemical double-layer capacitor power source for electromechanical thrust vector control actuator", Journal of Propulsion and Power, Vol. 12, Fasc. 1, pp. 89-94, USA, January-February 1996
- ✚ [33].D.K. HALL, S.A. MERRYMAN, "Hybrid electrical power source for thrust vector control electromechanical actuation", Proceedings of the 30th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Vo. 1, pp. 393-397, USA, 1995
- ✚ [34].S.M. HALPIN, R.L. SPYKER, R.M. NELMS, R.F. BURCH, "Application of double-layer capacitor technology to static condensers for distribution system voltage control", IEEE Transactions on Power Systems, Vol. 11, Fasc. 4, pp. 1899-1904, November 1996

Chapitre II

Les polymères conducteurs

Chapitre II : les polymères conducteurs

Les polymères sont les macromolécules les plus rencontrées dans l'utilisation quotidienne. Ils répondent au besoin de l'humanité dans divers secteurs. Ils remplacent actuellement les métaux tel que l'acier grâce à leurs propriétés économiques, thermiques, leurs légèretés ainsi que d'autres propriétés.

A la différence des métaux, les polymères sont connus comme des matériaux non conducteurs [1]. Indépendamment des excellentes propriétés physiques et mécaniques des polymères (faible poids, flexibilité,), leur utilisation était pendant longtemps très limitée dans l'industrie de l'électronique jusqu'à l'apparition de la nouvelle classe des polymères conducteurs. Depuis le premier rapport concernant la conductivité métallique dans le polyacétylène dopé en 1977 [2], la science des polymères conducteurs a avancé rapidement [3, 4].

Ces polymères conducteurs avaient transformé des incursions sérieuses dans la fabrication des dispositifs électroniques et optoélectroniques inorganiques dominantes dont certains ont déjà atteint la viabilité commerciale [5, 6].

II.1. Définition de polymère

Un polymère est une macromolécule, pouvant contenir plusieurs milliers, des dizaines de millions d'atomes. Ces molécules sont constituées d'un enchaînement de motifs. Elles sont synthétisées à partir d'un ou plusieurs monomères qui en s'additionnant pour former des macromolécules ou polymères [7].

II.2. Historique

L'histoire des polymères conjugués commence au début des années 1970. En 1973 Walatka et al. [7] découvrent qu'un polymère inorganique, le polynitrure de soufre $(SN)_x$ a un comportement métallique. La conductivité à température ambiante du $(SN)_x$ est de l'ordre de 10^3 S.cm^{-1} , inférieure à celle d'un métal très bon conducteur comme le cuivre (6.10^5 S/cm) mais largement supérieure à celle d'un isolant comme le polyéthylène, En effet, en 1977, Shirakawa et al. [8] ont montré qu'un isolant, le polyacétylène, dont la conductivité intrinsèque est inférieure à $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ peut atteindre une conductivité proche de celle d'un métal (10^3 S.cm^{-1}), en l'exposant tout simplement à des espèces oxydantes ou réductrices (c'est ce qu'on appelle

"phénomène de dopage") faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur. Leurs travaux ont été d'ailleurs récompensés par le prix Nobel de Chimie en 2000 [9].

Après la découverte du polyacétylène, le même principe a été appliqué avec succès à d'autres polymères organiques (le polyparaphénylène, le polyparaphénylène vinylène, le polythiophène, le polypyrrole, la polyaniline...). Les propriétés de conduction ont été les plus étudiées sur le plan fondamental, d'autres caractéristiques des polymères conducteurs intéressantes sont largement explorées aujourd'hui, et en particulier leurs propriétés optiques. Les matériaux organiques-plastiques sont très largement étudiés, dans plusieurs domaines d'études tels que la chimie, l'électrochimie, la biochimie, la physique etc... Leur facilité de mise en œuvre, leur légèreté faciliterait alors leur utilisation et diminuerait leur coût [10]. Ils sont en passe de devenir une technologie clef de la prochaine révolution électronique.

II.3. Définition de polymères conducteur

Le développement des polymères conjugués au début des années 1970 avec la mise en évidence d'une conductivité de type métallique ($\approx 10^3$ S/cm) pour le polynitrure de soufre (-S=N-) x. cette propriété remarquable suscita en effet l'intérêt de la communauté scientifique, qui proposa rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa, [8.11] découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée des molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (c'est le phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur. Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentent des conductivités électriques élevées. Les travaux de ces trois pionniers ont d'ailleurs été récompensés par un prix Nobel en 2000 [12].

II.4. Les différents types des polymères conducteurs

Parmi les polymères conducteurs, il existe trois grandes familles [13]

Il s'agit des polymères conducteurs extrinsèques, des polymères dits conducteurs ioniques et des polymères conducteurs intrinsèques.

- ✚ *Les polymères conducteurs extrinsèques* : sont composés d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques, soit de polymères conducteurs intrinsèques [14], soit de carbone [15] afin d'augmenter la conductivité électronique. La conductivité est assurée par un phénomène de percolation [16] des particules conductrices lorsque leur concentration atteint un certain seuil [17]. Ces matériaux peuvent également devenir conducteurs sous l'effet d'une pression permettant la percolation des charges. Ils sont généralement utilisés dans les composés électroniques, les emballages ou encore les surfaces antistatiques.
- ✚ *Les polymères conducteurs ioniques* : sont par définition des matériaux polymères qui présentent une conductivité ionique élevée mais une faible conductivité électronique. Lorsque l'espèce ionique transportée est un proton, on parle de polymère conducteur de protons. C'est le cas par exemple des membranes des piles à combustible. Ces types de polymères conducteurs sont également utilisés comme électrolytes solides [18].
- ✚ *Les polymères conducteurs intrinsèques* : sont constitués d'une chaîne principale conjuguée (d'où l'appellation de polymères π -conjugués ou polymères conjugués), avec une alternance de liaisons simples et doubles. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé responsable de la conductivité électronique. La conductivité étant de type polaronique, la mobilité des porteurs majoritaires (électrons ou trous suivant le type de conductivité n ou p) est généralement faible. On peut classer les polymères conducteurs intrinsèques en différentes familles : les systèmes polyéniques, les systèmes aromatiques, les systèmes hétérocycliques aromatiques, les systèmes mixtes (par exemple aromatiques vinyliques)...etc [19].

La conductivité électrique de ces polymères augmentée par dopage avec des atomes donneurs ou accepteurs d'électrons. Elle dépend notamment du taux de dopage et peut atteindre 10^4 S/cm (polyparaphénylène et polyparaphénylènevinylène), celle du cuivre étant de 10^6 S/cm (figure I.1).

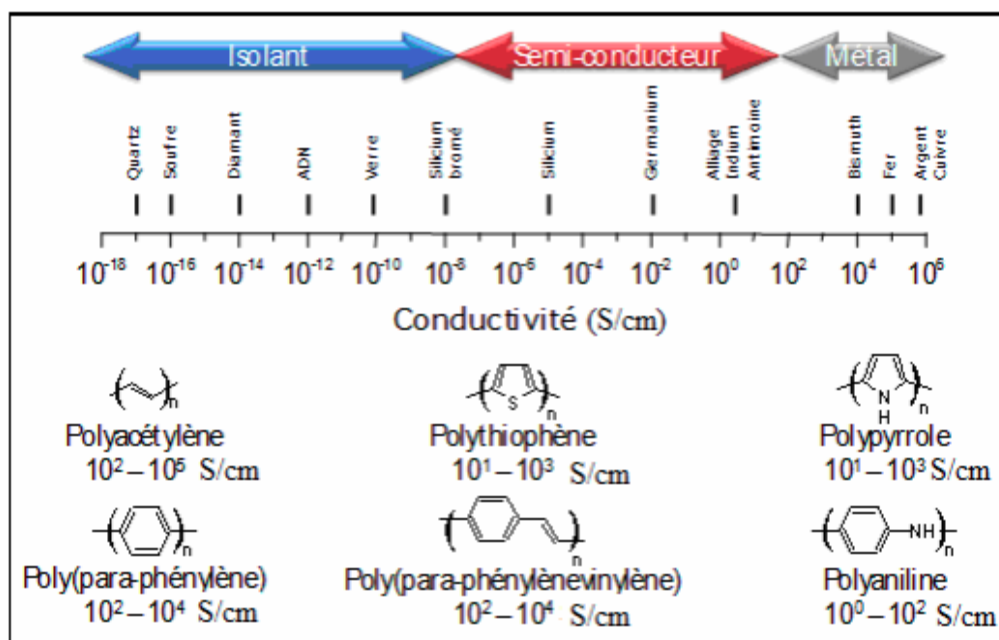


Figure II.1: Echelle de conductivité électronique des matériaux à température ambiante [20].

II.5. Structure des polymères conducteurs

Les polymères peuvent être sous forme de chaînes ou aussi à molécules réticulées [21].

II.5.1. Polymères linéaires

Ils sont formés de molécules dites linéaires dont le squelette principal de la chaîne est constitué par des atomes de carbone ou par d'autre groupe d'atomes (groupement phényle...etc).

Les molécules linéaires peuvent être flexibles et souples ; et ne forment pas de réseaux tridimensionnels stables ; elles sont souvent enchevêtrées et forment des nœuds physiques de réticulation qui peuvent disparaître soit par élévation de la température soit sous contrainte mécanique.

II.5.2. Polymères ramifiées

Le squelette d'une molécule linéaire peut comporter des branches latérales, c'est-à-dire d'autres petites molécules identiques branchées latéralement sur le squelette de la chaîne principale. Ce sont les ramifications. Dans ce cas la macromolécule comporte plusieurs extrémités (> 2).

Ces molécules ne forment pas de réseau tridimensionnel.

II.5.3. Polymères réticulés

Nous pouvons construire un réseau tridimensionnel de macromolécules en les reliant chimiquement entre elles. Le point de jonction entre deux chaînes est appelé le nœud de réticulation (nœud chimique); ces polymères sont dit réticulés, ce sont en général les élastomères et les thermodurcissables.

II.6. Synthèse des polymères conducteurs

Depuis 1977 et la naissance des polymères conducteurs, les chercheurs n'ont eu de cesse d'essayer de développer les méthodes de synthèse de ces matériaux ainsi que les différents domaines d'application dans lesquels ils peuvent être utilisés. C'est grâce à ces efforts de recherche que les polymères conducteurs nanostructurés ont vu le jour. Ces derniers sont de plus en plus utilisés et leur présence dans des applications industrielles est de plus en plus fréquente [22, 23].

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés par différentes méthodes, les plus utilisées étant la polymérisation chimique et la polymérisation électrochimique. D'autres voies de synthèse comme la lithographie [24] ou la technique basée sur le plasma existent mais sont moins répandues.

II.7. Principe du dopage des polymères conducteurs

Doper un polymère conjugué consiste généralement à donner (réduire) ou à extraire (oxyder) de celui-ci des électrons, on donne l'exemple du PEDOT sur la figure I-2. Ce mécanisme entraîne la modification de la structure de la molécule (la géométrie) et par là même la modification des propriétés électroniques (la conductivité) et optique (la couleur) des polymères. Ces changements peuvent induire une augmentation de la conductivité jusqu'à 10^4 S/cm [25] ainsi les polymères deviennent conducteurs.

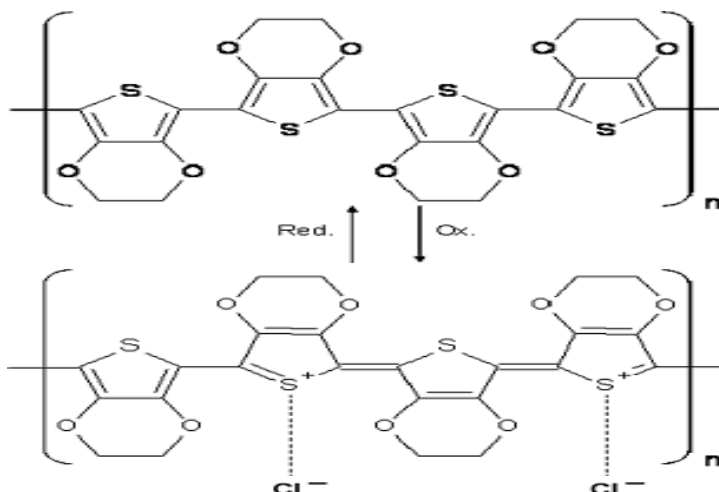


Figure II.2. PEDOT, en haut forme neutre, en bas forme oxydée (forme conductrice;300S/cm) [26]

II.8. Applications des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs sont étudiés et développés pour de multiples applications touchant divers domaines technologiques. Les propriétés de conductivité ont été utilisées pour réaliser des revêtements antistatiques [27], des blindages électromagnétiques [28] et des absorbants pour les ondes radars [29,30], ou bien comme matériaux conducteurs organiques sur divers substrats où l'utilisation de métaux était irréalisable ou bien trop coûteuse [31]. Ils ont également fait l'objet d'études dans le secteur de la microélectronique. Ils peuvent se substituer aux métaux dans les problèmes de lithographie [32], et peuvent aussi remplacer les semi-conducteurs classiques dans l'élaboration de transistors [33], de diodes ou de capteurs solaires [34]. Comme matériaux électrochimiques, ils permettent de réaliser des revêtements anticorrosion [35] et ont été étudiés pour leurs qualités de matériaux d'insertion pour des applications dans les batteries [36,37] ou les supercondensateurs [38].

Plus récemment, utilisant ces propriétés électrochimiques et mécaniques, ils ont fait l'objet d'études comme matériaux actifs de MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) [39,40]. Les polymères conducteurs peuvent également être appliqués sous forme de membranes « dynamiques », c'est-à-dire de pouvoir moduler les propriétés de séparation en modifiant le taux de dopage du polymère conducteur, chimiquement ou électrochimiquement [41]. Mais l'application des polymères conducteurs la plus prometteuse semble être celle des diodes électroluminescentes [42,43].

II.9. Le Polypyrrole

II.9.1. Propriétés de Polypyrrole

Parmi tous les polymères conducteurs électroniques, le polypyrrole est l'un des plus utilisés au cours de ces dernières années du fait notamment de ses différentes propriétés telles que sa conductivité électrique assez élevée, sa bonne stabilité à l'air et en milieu aqueux, sa stabilité environnementale, sa biocompatibilité, ainsi que la facilité avec laquelle il est préparé et la possibilité de former des homopolymères ou composites avec des propriétés mécaniques optimales. Le polypyrrole, stable à l'état oxydé, a des propriétés rédox intéressantes [44]. Il possède, par rapport à d'autres composés hétéroaromatiques tels le thiophène ou le furanne, un potentiel d'oxydation relativement peu élevé et son électropolymérisation n'est pas inhibée par la présence d'eau comme c'est le cas pour le thiophène. D'autre part, le monomère pyrrole est bien soluble dans des milieux aqueux. Enfin, les propriétés mécaniques du polypyrrole sont meilleures que celles d'autres polymères conducteurs comme la polyaniline [45].

I.9.2. Synthèse du Polypyrrole

Le polypyrrole peut être synthétisé par polymérisation oxydante soit par voie chimique soit par voie électrochimique. La synthèse chimique conduit fréquemment à l'obtention d'un polymère poudreux peu conducteur et peu soluble. En revanche, la polymérisation électrochimique qui permet d'obtenir des films d'épaisseur variable (quelques dizaines de nanomètres à quelques millimètres) [46].

II.9.2.1. Synthèse chimique

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire [47]. Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution (différents solvants possibles : eau, benzène, éthanol [48.49], acide sulfonique [50] ..., etc), en y ajoutant un agent oxydant (FeCl_3 , persulfate d'ammonium, Cu^{2+} , AlCl_3 , Ag^{2+} ,...etc).

Dans un milieu suffisamment oxydant [49 ,51], le pyrrole polymérise en se liant par la position α en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère obtenu est chargé positivement, l'électroneutralité étant assurée par la présence d'un anion, le polymère obtenu est directement sous forme dopée.

Les mécanismes de polymérisation du pyrrole sont complexes [52], on peut en donner un schéma simplifié [53] (figure I.3) correspondant à la réaction de polymérisation du pyrrole en présence de FeCl_3

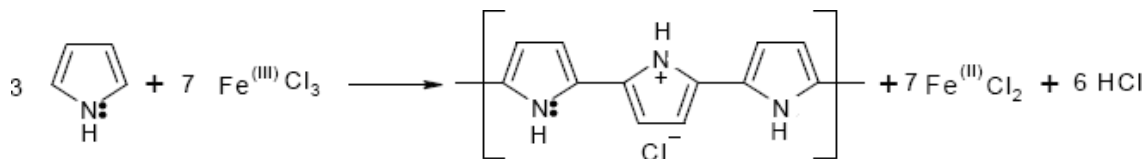


Figure II.3. Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique [53].

II.9.2.2. Synthèse électrochimique

Parmi les méthodes de synthèse des polypyrroles, la procédure d'oxydation électrochimique est la plus utilisée pour former un film mince uniforme [54]. La solution électrolyte contient simplement le monomère et un sel ou acide servant d'électrolyte support. La couche mince croît à la surface de l'électrode dans son état conducteur, ce qui permet le transfert de charge nécessaire à la poursuite du processus de croissance. Des épaisseurs importantes, peuvent être obtenues par des techniques galvanostatique, potentiostatique ou potentiodynamique.

II.10. Mécanisme de polymérisation de pyrrole

Malgré leurs différences, les deux voies de synthèse font intervenir le même mécanisme de formation du polypyrrole il s'agit d'une oxydation des unités de monomère, seule change la provenance de l'oxydant dans un cas, ce sont les électrodes qui jouent ce rôle alors que dans l'autre cas, il s'agit d'un oxydant chimique. Le mécanisme de la synthèse s'explique donc par un processus d'oxydoréduction proposé par DIAZ [35] (Figure I.4). Le premier stade de polymérisation consiste à oxyder le monomère en un radical cation, avec départ d'un doublet électronique de l'azote. La seconde étape est moins bien connue. Pour certains auteurs [54,55-56], le dimère est formé par couplage de deux radicaux cations, alors que d'autres proposent une attaque électrophile d'un radical cation sur une unité monomère, [54] et la réaction se poursuit par une déprotonation du dimère, qui permet sa réaromatisation. Le dimère, qui s'oxyde facilement que le monomère, se présente sous forme radicalaire et subit un nouveau couplage. Le degré d'oxydation des oligomères diminuant avec la croissance des chaînes, [54,57,58]. La polymérisation se poursuit en passant par ces stades successifs, jusqu'à ce que les oligomères de

masse moléculaire élevée deviennent insolubles dans le milieu réactionnel. On obtient alors, une poudre noire de polymère qui constituer le composé réactif de la source.

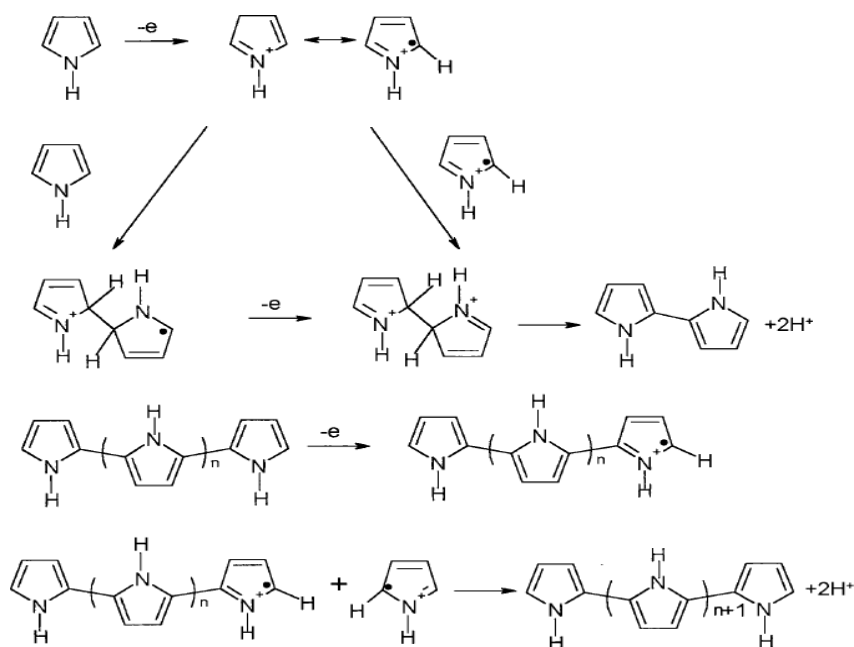


Figure II.4. Mécanisme de polymérisation du pyrrole [54].

II.11. Applications du polypyrrole

Le polypyrrole a trouvé son application dans différents champs industriels grâce à sa stabilité typique, sa synthèse simple [59] et non coûteuse [60], sa capacité de se combiner à des substrats variés et sa conductivité relativement élevée.

Le polypyrrole a été utilisé dans la fabrication et le développement des biosenseurs, des piles rechargeables, des batteries [61,62], corrosion protection [63], des films d'emballage antistatiques [64] des écrans électromagnétiques, des textiles et des tissus conducteurs, le plaquage électrique, et les catalyseurs.

De plus le polypyrrole trouve d'importants potentiels pour des applications dans les domaines de la médecine et spécialement dans la fabrication de biomatériaux électriquement conducteurs [65].

Références

- [1]. Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices: V10: Light-Emitting Diodes, Lithium Batteries, and Polymer Devices: H. S. Nalwa.
- [2]. M. Bouachrine, A. Elalaoui, M. Hamidi, B. Hamdaoui: *Physics Chem. News* 9 (2003) 86-91.
- [3]. Shinji Ando, Mitsuru Ueda: *Synthetic Metals* 129 (2002) 207-213.
- [4]. A novel role for organic polymers: Alang. MacDiarmid: *Synthetic Metals* (2001).
- [5]. Himadri S. Majumdar, Alberto Bolognesi, Amlan J. Pal: *Synthetic Metals* 140 (2004) 203-206.
- [6]. Himadri S. Majumdar, Chiara Botta, Alberto Bolognesi, Amlan J. Pal: *Synthetic Metals* 148 (2005) 175-178.
- [7]. Pierre-François Thomas. *Précis de physique-chimie*. Edition Bréal, (2006).
- [8]. Shirakawa, H.; Louis, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chiang, C.K and Heeger, A.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 578.1977.
- [9]. Megherbi, A, "Thèse Doctorat ", Université d'Oran (2007).
- [10]. Buvet, R.; Néel, J.; Sigwalt, P. *Chimie Macromoléculaire I*. Paris, HERMANN, **1978**.
- [11]. Chiang, C.K.; Fincher, C.R., Jr.; Park, Y.W.; Heeger, A.J.; Shirakawa, H.; Louis, E.J.; Gau.; MacDiarmid, Alan G. *Phys. Rev. Lett.* 1977, 39(17), 1098
- [12]. Wise, D.L.; Wnek, G.E.; Trantolo, D.J.; Cooper, T.M.; Gresser, J.D.; Marcel Dekker, NY., 1997, 167
- [13]. G. Fortier, E. Brassard and D. Belanger, *Biosensors & Bioelectronics* 1990, 5, 473-490.
- [14]. Bras J, Guillerez S, Pépin-Donat B, 2000. *Chem. Mater.* 12 (8), 2372-2384.
- [15]. F. Palmisano, D. Centonze, A. Guerrieri and P. G. Zambonin, *Biosensors & Bioelectronics* 1993, 8, 393-399.
- [16]. S. Descroix and F. Bedioui, *Electroanalysis* 2001, 13, 524-528.
- [17]. J. Wang, *Chemical Reviews* 2008, 108, 814-825.
- [18]. R. Wilson and A. P. F. Turner, *Biosensors & Bioelectronics* 1992, 7, 165-185.
- [19]. P. N. Bartlett and R. G. Whitaker, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1987, 224, 37-48.
- [20]. D. Belanger, J. Nadreau and G. Fortier, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1989, 274, 143-155.
- [21]. Isabelle Ernoult, *Physique des polymères, I. Structure, Fabrication, Emploi* Patrick Combette. Hermann Editeurs, (2005).
- [22]. Long, Y. Z.; Li, M. M.; Gu, C. Z.; Wan, M. X.; Duvail, J. L.; Liu, Z. W.; Fan, Z. Y. Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers. *Progress in Polymer Science* 2011, 36, 1415-1442.

- [23].Forzani, E. S.; Zhang, H. Q.; Nagahara, L. A.; Amlani, I.; Tsui, R.; Tao, N. J. A conducting polymer nanojunction sensor for glucose detection. *Nano Letters* 2004, 4, 1785-1788.
- [24].Voisin, P. Lithographie de nouvelle génération par nanoimpression assistée par UV : étude et développement de matériaux et procédés pour l'application microélectronique. Thèse de l'Université Joseph Fourier de Grenoble, France 2007.
- [25]. K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau and A.G.M. Diarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1089 1977.
- [26].G. Heywang, F. Jonas, *Adv. Mater.* 4 (2) (1992) 116–118.
- [27].Jonas, F.; Kraft, w and Muys,F.; *Macromol. Sym*, **100**, 169, 1995.
- [28].Ruckenstein, E and Park, J.S, *Polymer Composites*, **12**, 289, 1991.
- [29].Naishadham, K and Kabada, P.K, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, **39**, 1158, 1991.
- [30]Olmédo,L.; Hourquebie,P and Jousse, F, "Microwave Properties of Conductive Polymers. » in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 3, Conductive Polymers: Spectroscopy and Physical Properties.*, p. 367, H.S. Nalwa (Ed.); John Wiley and Sons, 1997.
- [31].Iwakura, C.; Kajiya, Y and Yoneyama, F.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1019 ,1988.
- [32].Abdou, M and Xie, Z. *Synth. Met.*, **52**, 159, 1992
- [33].Fichou, D.; Horowitz, G and Garnier, F.; *Springer Series in Solid-State Science*, **107**, 452, 1991.
- [34]Chien, J.C.W, in *Polyacetylene:ChemistryChemistry,Physics and Material Science*, p. 597, (Ed.); Academic Press, 1984.
- [35]Diaz,A.F.; Rubinson J.F and Mark, H.B.; in *Advances in Polymer Science*,p. 113, (Ed.); Springer- Verlag, Berlin 1988.
- [36].Shacklette, L.W.; Maxfield, M.; Gould, S.; Wolf, J.F.; Jow, J.R and Baughman, R. H. *Synth. Met.***18**, 611, 1987.
- [37].Kabata, T.; Kimura, O.; Yoneyama, S and Ohsawa, T.; *Progress in Batteries & Solar Cells*, **8**, 191,1989.
- [38].Carlberg, J.C and Inganäs, O. *J. Electrochem. Soc.***144**, L61,1997.
- [39].Otero, T. F, "Artificial Muscles, Electrodissolution and Redox Processes in Conducting Polymers.", in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers,Vol. 4*, p. 517, H.S. Nalwa (Ed.); John Wiley & Sons, 1997.
- [40].Smela, E. *J. Micromech. Microen*, **9**, 1, 1999.

- [41].Price, W.E.; Mirmohseni, A.; Too, C.O.; Wallace, G.G and Zhao, H. "Intelligent Membranes", in *Encyclopedia of Polymeric Materials*, p. 3274, B. Raton (Ed.); CRC Press, 1996.
- [42].Burroughes, J and Bradley, D. *Nature*, **347**, 539, 1991.
- [43].Kaminorz, Y.; Smela, E.; Johansson, T.; Brehmer, L.; Andersson, M.R andInganäs, O. *Synth. Met.*, **113**, 103, 2000
- [44].C. Debiemme-Chouvy, *Biosensors & Bioelectronics* 2010, 25, 2454-2457.
- [45].H. J. Hecht, H. M. Kalisz, J. Hendle, R. D. Schmid and D. Schomburg, *Journal ofMolecular Biology* 1993, 229, 153-172.
- [46].Laforge A, 19/03/2001.Synthèse et caractérisation de polymères conducteurs ; Application au stockage de l'énergie", Thèse de Doctorat, Université Val de Marne – Paris XII, France.
- [47].Kazuyoschi, T.; Tokushige, S.; Michio, T. *Synth. Met.*, 1989, 30,271.
- [48].C.W. Kwon,these de l'Université Bordeaux 1, 2002.
- [49].Lei, J.; Cai, Z.; Martin, C.R., *Synth. Met.*, 1992, 46, 53.
- [50].Shen, Y.; Wan, M.; *Synth. Met.*, 1998, 96, 127.
- [51].Toshima, N.; Ihata, O.; *Synth. Met.*, 1996, 79, 165.
- [52].T. Kazuyoschi, S. Tokushige, T. Michio, "Theoretical study of polymerization of pyrrole" *Synth. Met.*, 30, 271 (1989).
- [53]. B. François, "Les polymères conducteurs: synthèse et dopage par voie chimique" *GFP* 9 87-135 (1993).
- [54]. HEINZE, J., *Electronically conducting polymers. Topic in Current Chemistry, Electrochemistry IV Vol. 152.* 1990, Springer-Verlag, p. 1-47.
- [55]. GENIES, E.M., BIDAN G., and DIAZ A.F., *Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1983. 149, p. 101-113.
- [56]. AUSBERT, P., et al., *Electrochemical oxidation of five-unit heterocycles: a discussion on the possible dimerization mechanisms. Journal of physical Chemistry*, 1995. 99, p. 11923-11929.
- [57]. WALTMAN, R.J. and BARGON J., *Electrically conducting polymers: a review of the eletropolymerization reaction, of the effects of the chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology. Canadia Journal of Chemistry*, 1986.64, p. 76-95.
- [58]. DIAZ, A.F., et al., *Electrooxidation of aromatic oligomers and conducting polymers. Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1981. 121, p. 355-361.
- [59] S.H. Hong et al, *Current Applied Physics*, (2001), 1, p 447–450

- [60].Z Guo, B Richard, H Kaner, T Hahn, J Nanopart Res, (2009), 11, p1441–1452
- [61].H. Rasika, M Fianchini., R.M. G Rajapakse, polymer, (2006), 47, p7349-7354.
- [62].A. LIU, S. Oliveira, Materials Science-Poland, (2009), 27, p 265
- [63].R Akinyeye, I Michira, M Sekota, A Al-Ahmed, P Baker, E Iwuoha,
Electroanalysis, (2006), 18, 2441.
- [64].K Boukerma, Y Piquemal, M Chehimi, M Mravc̣'a'kova', M Omastova', P
Beaunier, Polymer, (2006), 47,569–576.
- [65].K Anuar, S Murali, A Fariz, M Ekramul, Materials science, (2004), 10, p25

Chapitre III

Les Techniques de caractérisations

Chapitre III : Techniques de caractérisation

Ce chapitre regroupe des notions théoriques sur les différentes techniques de caractérisation utilisés: potentiel à circuit ouvert, spectroscopie d'impédance électrochimique, voltammétrie cyclique, DRX, ATR /FTIR et le microscopie optique...etc.

III.1. Techniques électrochimiques

III.1.1. Les techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système situé quasiment dans un état d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution. Ces méthodes sont largement utilisées en laboratoire dans le cadre de l'étude des batteries et de supercondensateurs [1].

III.1.1.1. Suivi du potentiel libre dans le temps

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel d'équilibre. Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence [1]. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation, et renseigne sur l'évolution de la noblesse des échantillons. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique [2].

III.1.2. Technique non stationnaires

III.1.2.1. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode transitoire qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface électrode-électrolyte.

Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel (ΔE) en fonction de la fréquence(f) (Eq III.1).

$$\Delta E = | \Delta E | \sin (w t) \dots \dots \dots \text{III.1}$$

Avec :

$| \Delta E |$ désigne l'amplitude ;

$w = 2 \pi f$ la pulsation

Un signal d'excitation de faible amplitude permet de rester sur un domaine pseudo linéaire. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal ΔI , superposé au courant stationnaire, et déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel (Eq III.2).

$$\Delta I = | \Delta I | \sin (wt - \varphi) \dots \dots \dots \text{III.2}$$

Le tracer de deux signaux par l'intermédiaire d'un enregistreur X-Y, on obtient un cycle de Lissajous (fig. III.1).

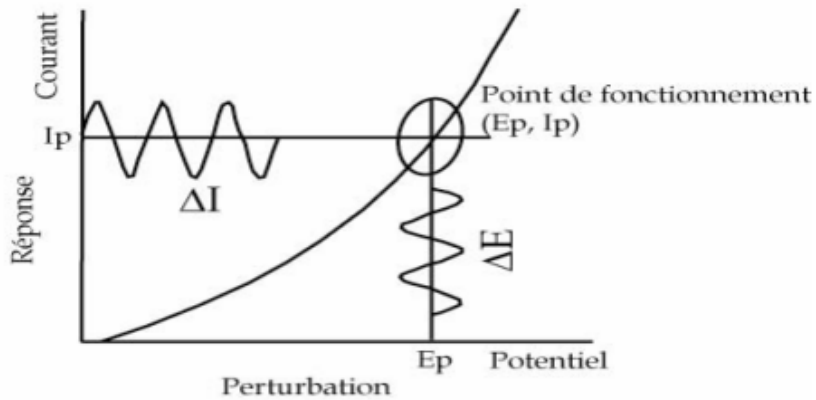


Figure. III.1 : Représentation d'un cycle de Lissajous

L'impédance $Z(w)$ du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant (Eq III.3), et peut être définie par un nombre complexe :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{| \Delta E | e^{j\omega t}}{| \Delta E | e^{j(\omega t - \varphi)}} \dots \dots \dots \text{Eq.III.3}$$

$$Z = | Z | e^{j\varphi} = | Z | \cos \varphi + j | Z | \sin \varphi$$

$Z(\omega)$ peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase φ (Diagramme de Bode) ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire (diagramme de Nyquist). La figure III.2 représente le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist d'un système. Ce dernier peut être simulé par le circuit électrique équivalent (Fig.III.2).

A haute fréquence, en réponse comprend uniquement les phénomènes rapides de transfert de charge. La résistance englobe donc la résistance de l'électrolyte et la résistance de transfert de charge. Lorsque la fréquence diminue, on distingue les phénomènes lents de transfert de matière à basses fréquences, par exemple le diagramme de Nyquist est composé par un demi-cercle ainsi que la diffusion des ions dans l'électrolyte, qui se traduit par une droite d'angle 45° dite impédance de Warburg à basse fréquence.

Circuit équivalent : Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est utile de modéliser l'impédance d'un système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments simple : résistance, capacités, inductances ainsi que des éléments à phase constante (CPE) et des éléments de Warburg (lié aux phénomènes de diffusion), ils interviennent comme intermédiaires de calcul destinés à faciliter l'obtention des constantes cinétiques. L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permet de différencier divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps).

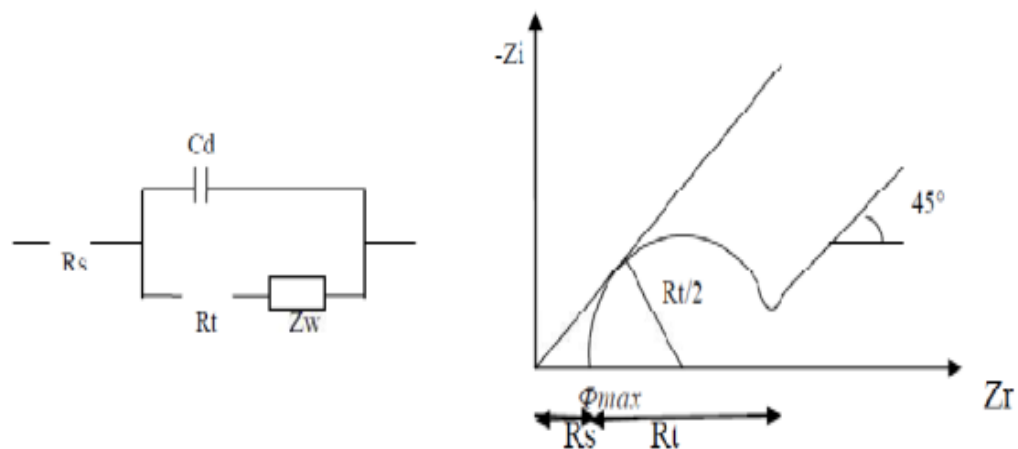


Figure. III.2. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant

Avec :

Cd : Capacité,

Rt : Résistance de transfert de charge,

Rs : Résistance d'électrolyte

ZW : Impédance de Warburg.

III.1.2.2. La voltamétrie cyclique (CV)

La voltamétrie cyclique est une technique très utile, lorsqu'on effectue une étude électroanalytique ou électrocinétique d'espèces électrooxydables ou électroréductibles.

La voltampérométrie cyclique (CV) est une méthode utilisée pour la mesure des variations du courant en fonction de la tension appliquée aux bornes d'une cellule électrochimique. Elle permet d'imposer entre l'électrode de travail et l'électrode de référence une variation de potentiel $E(t)$ et d'enregistrer l'évolution de l'intensité du courant $I(t)$ qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode. C'est la technique la plus utilisée en électrochimie parce qu'elle possède la particularité de pouvoir à la fois élaborer un matériau et ensuite de le caractériser. Elle permet également d'obtenir la réponse d'espèces redox en solution ou immobilisées sur la surface de l'électrode de travail.

La voltamétrie cyclique est basée sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre les limites E_{inf} et E_{sup} imposées par l'expérimentateur. Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, Les résultats sont représentés sous forme d'un voltamogramme cyclique (Fig.III.3).

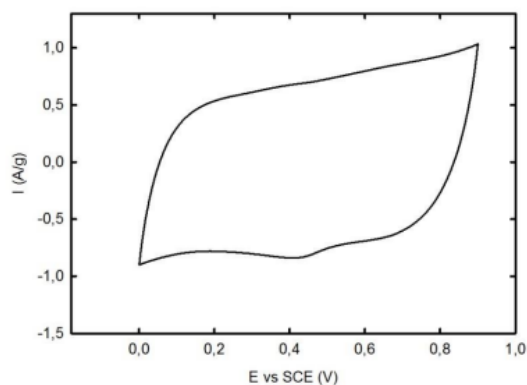


Figure.III 3. Représentation d'un voltamogramme cyclique de MnO_2 à une vitesse de balayage de 10mV/s dans l'électrolyte K_2SO_4 à $0,5\text{M}$

Les mesures sont réalisées en effectuant des balayages linéaires de potentiels autour d'une position donnée et toutes apparitions et/ou disparitions de réactions électrochimiques (oxydation et/ou réduction) sont notées. Certains paramètres tels que la vitesse de balayage peuvent rendre compte de la réversibilité de certaines réactions, c'est-à-dire qu'un pic de courant apparaît dès lors qu'un analyte peut être réduit dans la gamme de potentiel étudiée (fig. III.4). Le courant augmente lorsque la valeur du potentiel d'oxydation de la substance à analyser est atteinte, puis diminue à mesure que la concentration de l'analyte baisse autour de la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué est inversé et dès que la valeur de potentiel permettant de réduire le produit formé dans la première réaction d'oxydation est atteinte, un pic de courant de polarité inversée apparaît.

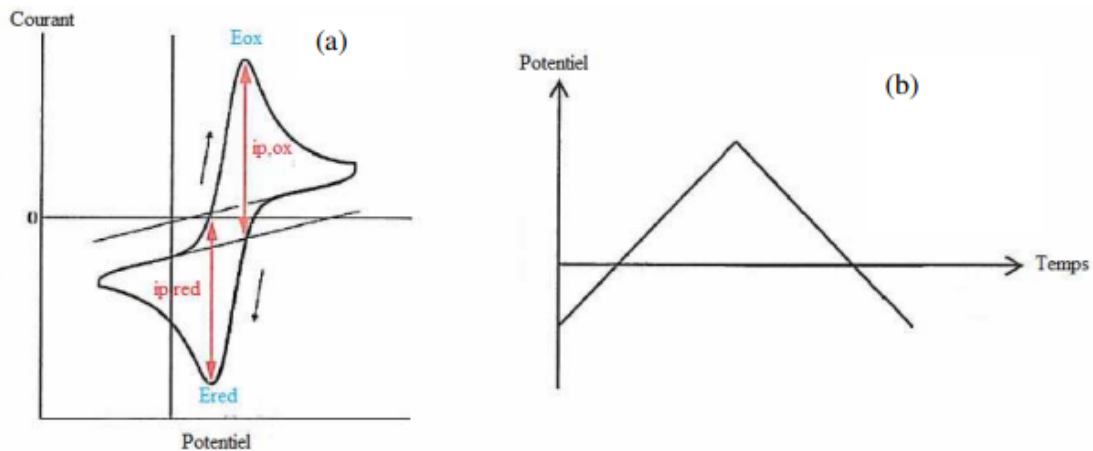


Figure III.4. Voltamogramme d'une réaction redox limitée par la diffusion en solution (a) ; Forme du potentiel imposé par voltamétrie cyclique $E = f (t)$ (b).

Le courant dans le circuit correspond au transfert électronique permettant la réduction d'ions métalliques à la surface de l'électrode et est principalement la somme de deux contributions à l'interface électrode/solution (Eq III.4) : le courant capacitif I_c lié à l'existence de la double couche électrique et le courant faradique I_f associé aux processus d'oxydo-réduction.

$$I = I_c + I_f \dots \dots \dots \text{EqIII.4}$$

Le courant faradique est le composant principal et peut avoir différentes expressions plus ou moins complexes selon le système considéré. Selon la forme de sa dépendance par rapport à la vitesse de balayage, il est possible d'en déduire certaines caractéristiques à partir des courbes (a) et (b) des réactions, comme sa réversibilité ou l'intervention d'espèces adsorbées. Le courant

faradique varie également avec la concentration de l'espèce électroactive et la surface de l'électrode. Pour éliminer l'influence de ce dernier facteur, le courant est normalisé par rapport à l'aire de l'électrode et présenté sous la forme d'une densité de courant.

Le courant capacitif quant à lui dépend de la surface de l'électrode, de la vitesse de variation du potentiel en fonction du temps et de la composition du milieu, mais pas de la concentration de l'espèce.

La voltamétrie cyclique est une des méthodes électrochimiques les plus efficaces pour caractériser les réactions de transfert de charges entre l'électrode et l'électrolyte. Elle est également utilisée pour étudier les propriétés redox de d'interfaces électrochimiques.

Cette méthode est utilisée fortement aussi, dans l'étude des cycles des batteries et de supercondensateur afin de déterminer la capacité, la durée de vie et l'énergie de la batterie ou de supercondensateur.

III.2. Caractérisation chimie-physique

III.2.1. La diffraction des rayons X (DRX)

C'est une technique de caractérisation physico-chimique basée sur la diffraction des rayons X sur un échantillon (poudre ou électrode) (Fig III.5). Cette technique est destinée à l'analyse de composés cristallins ou partiellement cristallisés. L'échantillon (pastille ou poudre) est déposé sur un support en verre, on envoie alors un faisceau parallèle de rayons X de longueur d'onde $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ produit par une anode en cuivre. Un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. On fait également tourner l'échantillon à vitesse constante ou parfois le tube produisant les rayons X faisant ainsi varier l'angle d'incidence θ . A la fin nous obtenons un diffractogramme représente l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de 2θ . Ce diffractogramme est analysé avec le logiciel (EVA), comportant une base de données de spectres de composés connus nous permettant ainsi de les comparés. Comme pour toutes ondes électromagnétiques, l'arrivée de rayons x sur une structure cristalline va provoquer un déplacement du nuage électronique des atomes par rapport au noyau. Les électrons vont se mettre à osciller. Ces émissions vont provoquer la réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence: c'est la diffusion de Rayleigh. Chaque famille de plans de la structure cristalline va diffracter les rayons x incidents selon certaines directions. Ces rayons diffractés subissent alors des phénomènes d'interférences. Ces interférences vont être alternativement constructives ou destructives selon la direction des rayons diffractés dans l'espace. Ainsi, nous observerons un flux important de rayons X ou un flux très faible. Des pics

de diffraction seront donc obtenus pour les directions où les interférences sont constructives (flux important de rayons X). Ces directions peuvent être retrouvées grâce à la loi de Bragg :

$$2 d \sin(\theta) = n.\lambda$$

Où d est la distance inter-réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques), θ est l'angle d'incidence, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde des rayons X (faisceau incident). Sur un diffractogramme, si on connaît la longueur d'onde λ du faisceau incident nous pouvons déterminer la distance interréticulaire d à partir des abscisses des pics de diffraction (correspondant à 2θ).

Les plans réticulaires pouvant être repérés par les indices de Miller, nous pouvons donc indexer les pics de diffraction du diffractogramme. La connaissance de la distance interréticulaire nous permettra d'identifier notre composé cristallin ou partiellement cristallisé.

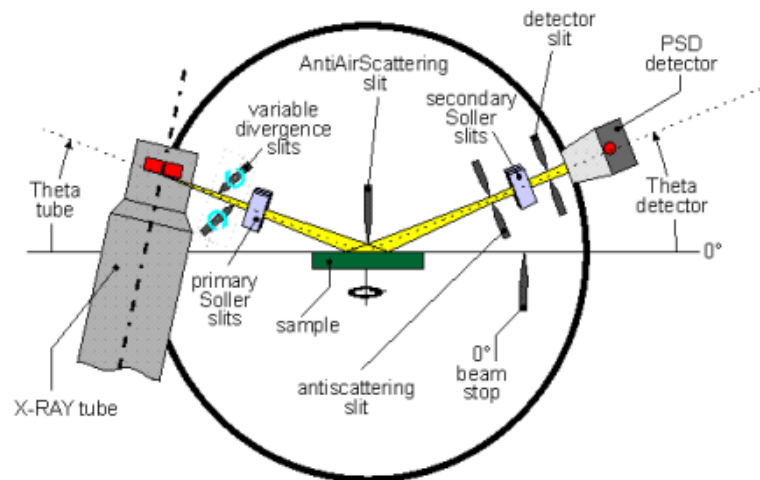


Figure III.5. Schéma de principe d'un diffractomètre Bruker D8.

III. 2.2. La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (Fig.III.5) est un outil simple et rapide pour la caractérisation de la composition moléculaire globale des matériaux [3]. La principale application des spectres d'absorption infrarouge est l'analyse fonctionnelle et la recherche de différents groupements constituant une molécule [4].

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau infrarouge est voisine de

l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et la diminution de l'intensité réfléchié ou transmise sera alors enregistrée [5].

En pratique, nous exploitons les bandes comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} . La fréquence ou la longueur d'onde, d'absorption dépend des masses relatives des atomes [4].

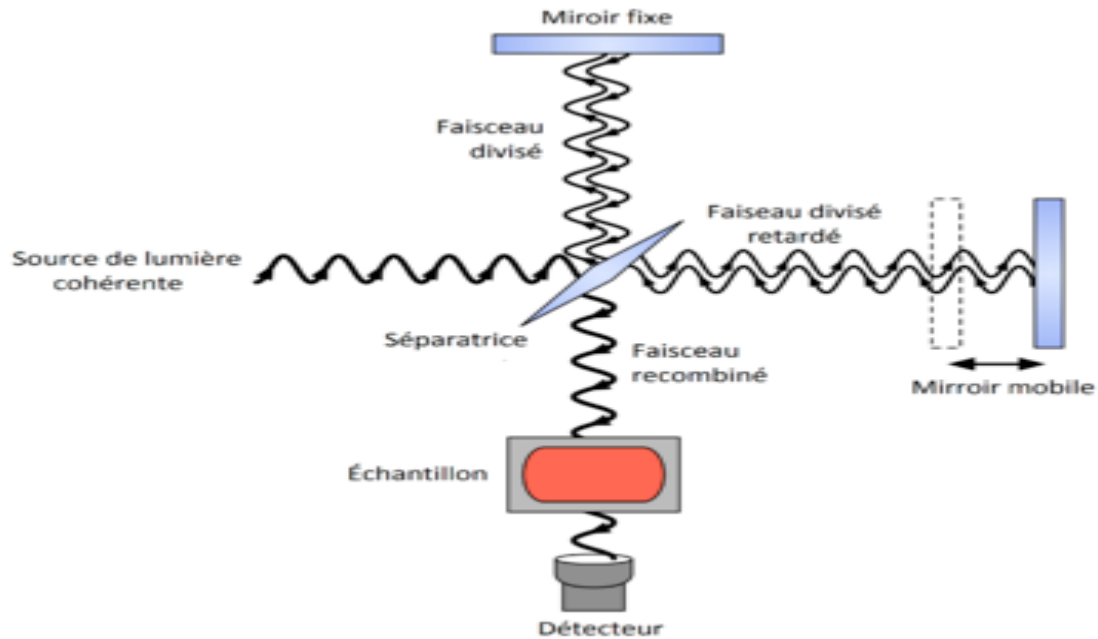


Figure III.6. principe de la spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier

III.2.3. Microscope optique

L'objet est transformé en une image réelle à l'aide d'un objectif. L'image se forme au plan focal d'un oculaire qui va pouvoir en donner ensuite une image virtuelle située à l'infini. On peut déduire de ce simple schéma que le grossissement de l'appareil dépend non seulement des objectifs et des oculaires mais aussi des distances qui séparent les composants. Initialement, pour la plupart des constructeurs, la longueur de tube était de 160 mm, sauf Leica qui utilisait des tubes de 170 mm et certains microscopes métallographiques avec des tubes de 250 mm. L'image se forme à 14 mm du plan focal de l'oculaire. Le pas de vis et le diamètre de la monture étaient fixés et universels. Ainsi, on pouvait passer un objectif d'un microscope d'une marque à un microscope d'une autre marque. Toutefois, depuis quelques années les constructeurs ont mis sur le marché les optiques dites à l'infini. Ces objectifs ne forment plus d'image en un plan défini mais à l'infini. Le faisceau sortant de l'objectif est donc parallèle. Ceci permet de

positionner l'oculaire n'importe où. L'avantage, On peut intercaler entre l'objectif et l'oculaire autant d'accessoires que l'on veut sans être obligé de rajouter des lentilles additionnelles de correction. Cependant, les tailles de montures et de pas de vis ont été modifiés rendant impossible le transfert des objectifs d'une marque à l'autre [6].

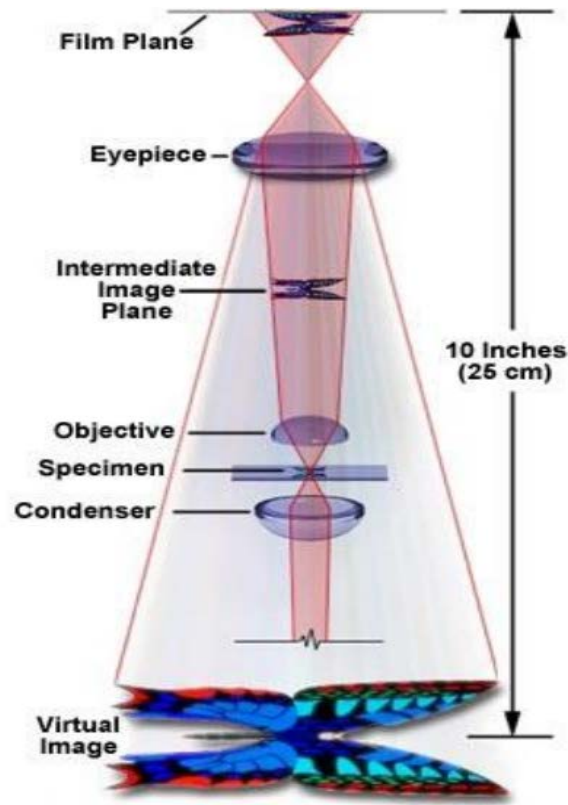


Fig III.7. Formation de l'image (principe optique)

Références

- [1].M.Stern et A.L Geary : Electrochem. Soc.,1957
- [2].R.L. Leroy : J.Electrochem.soc.,1977
- [3].E. Pellizzi ; « Étude du vieillissement des mousses de polyuréthane ester et consolidation par les aminoalkylalkoxysilanes ». Thèse de Doctorat. Université d'Évry Val d'Essonne, (2012).
- [4].A. Benaissa ; « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif ». Thèse de Doctorat. Université Mentouri Constantine, (2010).
- [5].B. Mechlaoui ; « Elaboration et caractérisation des mélanges à base de polyvinyle alcool et de diisocyanate renforcés par la farine de bois ». Magister, Université M'hamed Bougara, (2011).
- [6]: <https://trigenotoul.com/wp-content/uploads/2014/09/Microscope-cours.pdf>

Chapitre IV

Matériels et méthodes

Chapitre IV : Matériels et méthodes

Le chapitre matériel et méthodes résume l'ensemble des produits utilisés, la préparation des échantillons y est également indiquée ainsi que les différents procédés de synthèses et de caractérisations électrochimiques, ou physico-chimiques. Les appareillages utilisés sont référencés dans ce chapitre.

Une voie de synthèse chimique d'un polymère conducteur polypyrrole a été obtenue dans un milieu aqueux, avec changements des paramètres opératoires (temps et température), les échantillons de polymère obtenus sont utilisés pour réaliser des supercondensateurs à l'échelle de laboratoire. Après caractérisation chimie-physique des matériaux obtenus, des caractérisations électrochimiques sont réalisées sur les échantillons élaborés.

IV.1.Synthèse chimique de polypyrrole

La synthèse de polypyrrole a été mise au point au laboratoire de centre de recherche (CDTA-Alger). Deux types de synthèses ont été effectuées : oxydation ménagée et oxydation rapide. Pour cette dernière nous avons étudié l'influence des paramètres de temps et de température sur le polypyrrole synthétisé afin de déterminer dans quelle mesure ils affectent la rentabilité de la polymérisation :

- Trois synthèses à des durées différentes : 30 min, 2 et 24h.
- Deux synthèses à températures différentes : 20 et 0°C.

La figure VI.1 regroupe les différentes synthèses chimiques élaborées.

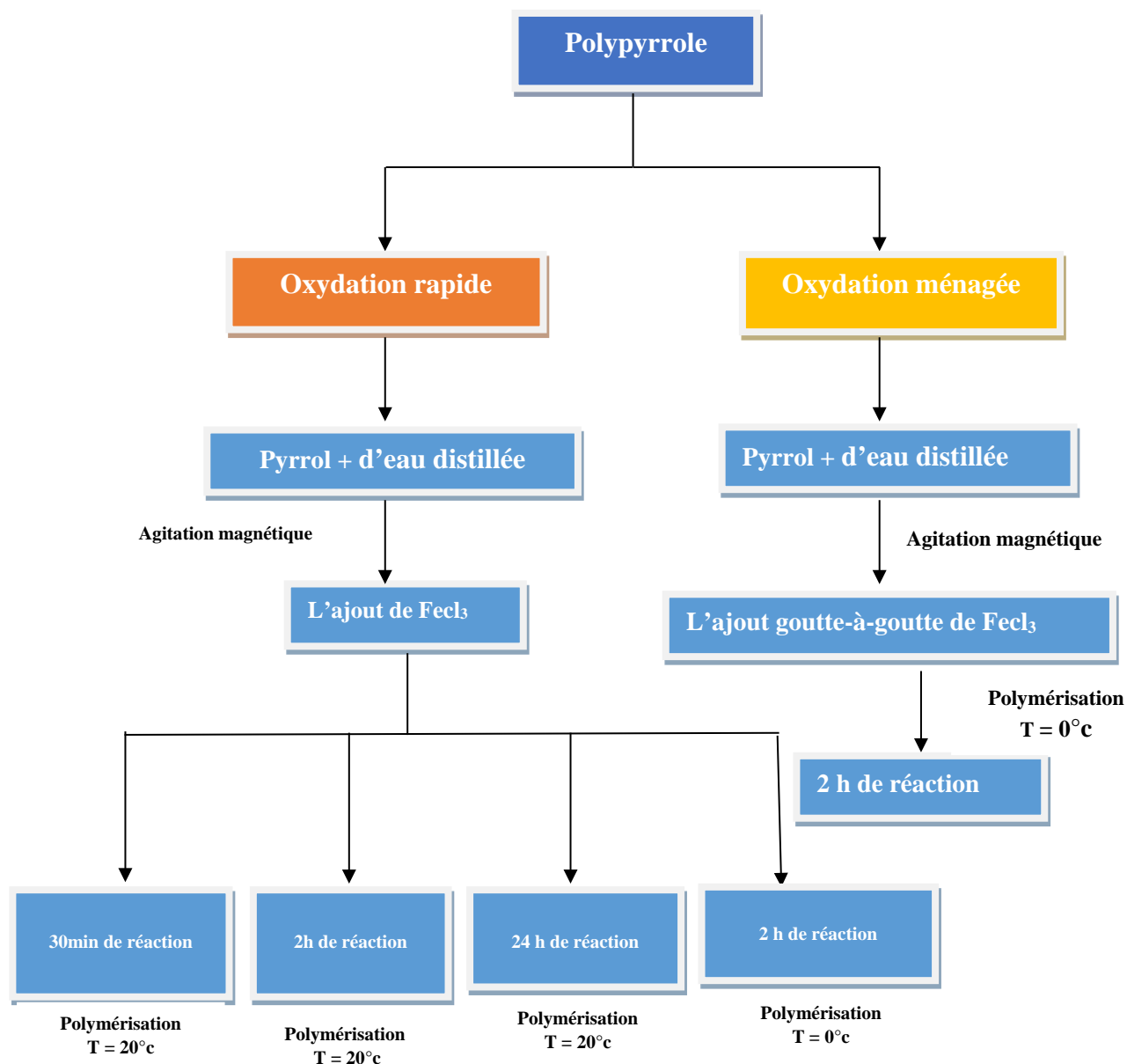


Figure IV.1. Schéma de synthèse chimique de polypyrrole

IV.1.1.Synthèse de PPY par la méthode d'oxydation rapide

Dans une fiole de 150 ml, on introduit 37,5 ml d'eau distillée et 0,75 ml de pyrrole sous agitation (prélevé grâce à une pipette graduée) après 15 min on ajoute 7,4 g de chlorure de fer (FeCl_3) dissous dans 12,5 ml d'eau distillée à 20°C . Le mélange est maintenu sous agitation pendant deux heures à 20°C . La figure IV.2 représente le schéma de synthèse de PPY par oxydation rapide.

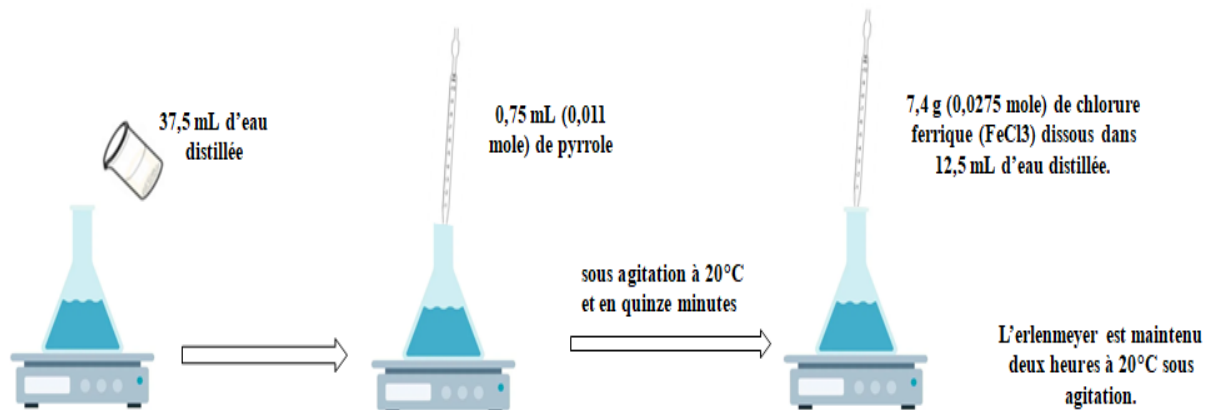


Fig.IV.2. Polymérisation du polypyrrole par oxydation rapide

Remarque : les paramètres opératoires ont été modifiés afin d'obtenir une synthèse à 0°C en ajoutant un bain de la glace.

🔧 Récupération du PPY

Cette étape comprend successivement l'étape de filtration, une série des étapes de lavages et l'étape de séchage du PPY (Figure IV.3). La poudre de polypyrrole obtenu est de couleur noir.

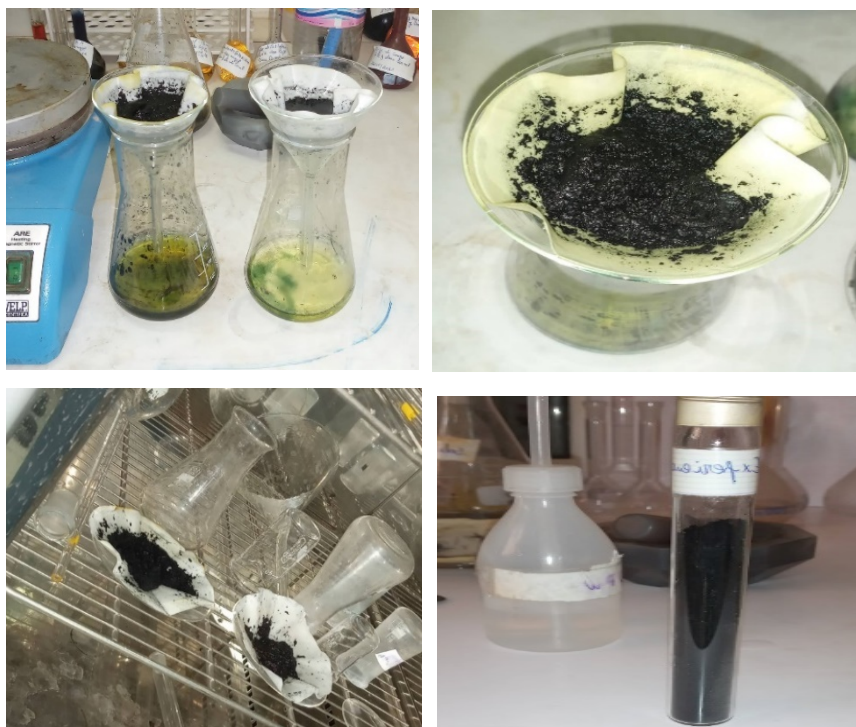


Figure.IV.3. Récupération du PPY

Une série de trois lavages est préconisée pour purifier le PPy : Lavages avec 40 ml d'eau distillée, lavages avec un mélange 50 % eau et 50 % éthanol et lavages avec 40 ml d'éthanol.

IV.1.2. Synthèse par oxydation ménagée

Dans une fiole de 150 ml, on introduit 37,5 ml d'eau distillée et 0,75 ml de pyrrole sous agitation, après 15 min on ajoute 7,4 g de chlorure de fer (FeCl_3) dissous dans 12,5 ml d'eau distillée à 0°C . Le mélange est maintenu sous agitation pendant deux heures à 0°C . La figure IV.4 représente le schéma de synthèse de PPY par oxydation ménagée.

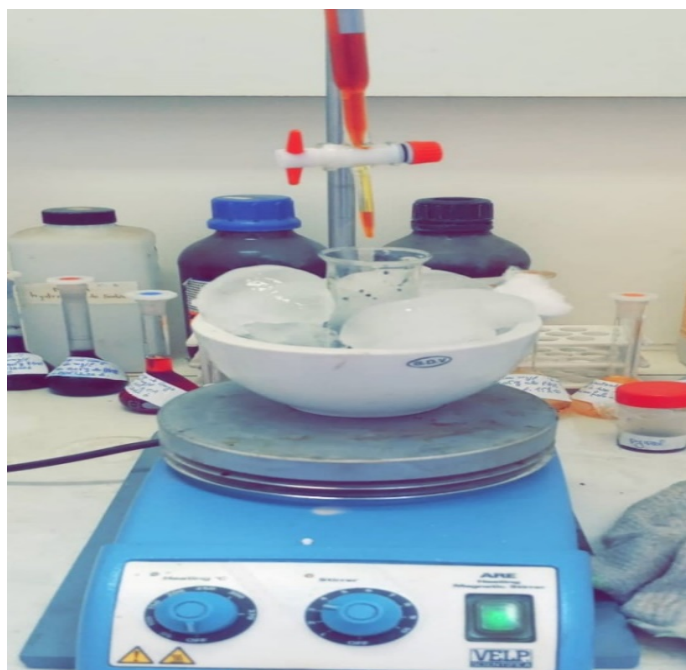


Figure IV.4. Synthèse du PPY par oxydation ménagée

IV.2. Dépôt des couches minces du polypyrrole

Le dépôt de couche mince désigne l'ensemble des techniques permettent typiquement de déposer des épaisseurs de couche de quelques nanomètres sur un substrat. Dans notre expérience nous avons utilisé la méthode drop-coating.

IV.2.1. Drop-coating

C'est une technique à base d'une solution en phase liquide déposée goutte-à-goutte sur le substrat, elle se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques à température ambiante.

Le substrat

Le substrat utilisé dans notre travail est un acier inoxydable type 304 de dimensions 2cm² (Figure IV.5). Ce type de métal est le plus employé en industrie, appelé aussi "inox A2", cet alliage, appartenant à la famille des aciers austénitiques, Il contient entre 16 et 24 % de chrome, jusqu'à 35 % de nickel, ainsi que de faibles proportions de manganèse et de carbone. La forme la plus employée d'inox 304, la 18/8, comporte 18% de chrome et 8% de nickel.

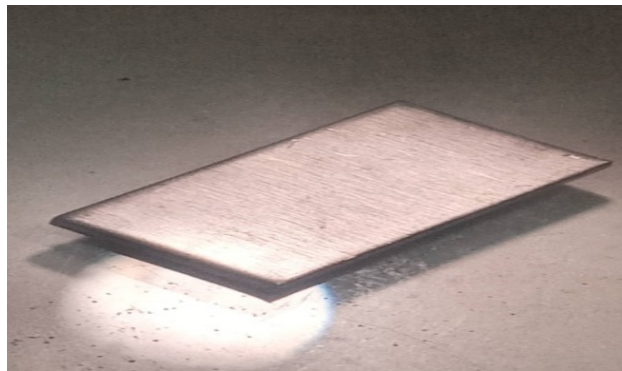


Figure IV.5.Le substrat de l'acier inoxydable 304 utilisé pour le dépôt du polypyrrole

IV.2.2. Nettoyage des substrats

Tous les échantillons coupés ont été placés dans un récipient. Ils sont nettoyés avec une solution HF 10 % ensuite rincer avec de l'eau distillée. Les substrats obtenus ont été plongés dans un récipient contenant de l'éthanol. Le récipient est placé à nouveau dans le nettoyeur à ultrasons pour 10 minutes. La dernière étape du nettoyage consiste à nettoyer ces substrats avec de l'eau distillée. Enfin, les substrats ont été séchés et conservés pour des caractérisations physico-chimique et électrochimiques (Figure IV.6).



Figure IV.6 : Nettoyage des substrats (acier inoxydable 304)

IV.2.3. Préparation de la solution de dépôt

Quel que soit la méthode de synthèse chimique ou électrochimique, la solubilité du polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide et de sa forte réticulation.

La solubilité de la poudre de polypyrrole synthétisée dans notre laboratoire a été testée dans différents milieux à savoir : diméthyle sulfoxyde (DMSO), chloroforme(CHCl_3).

Cette étude de solubilisation de polypyrrole a montré que le polymère se solubilise dans DMSO pour donner des solutions noires sous l'influence de la température. Il est insoluble dans le chloroforme (CHCl_3). Dans notre cas on a dissout 0,0250g de poudre de polypyrrole dans 5ml de DMSO.

La méthode de dépôt consiste à déposer la solution PPY goutte à goutte sur le substrat à l'aide d'une seringue (figure IV.7).

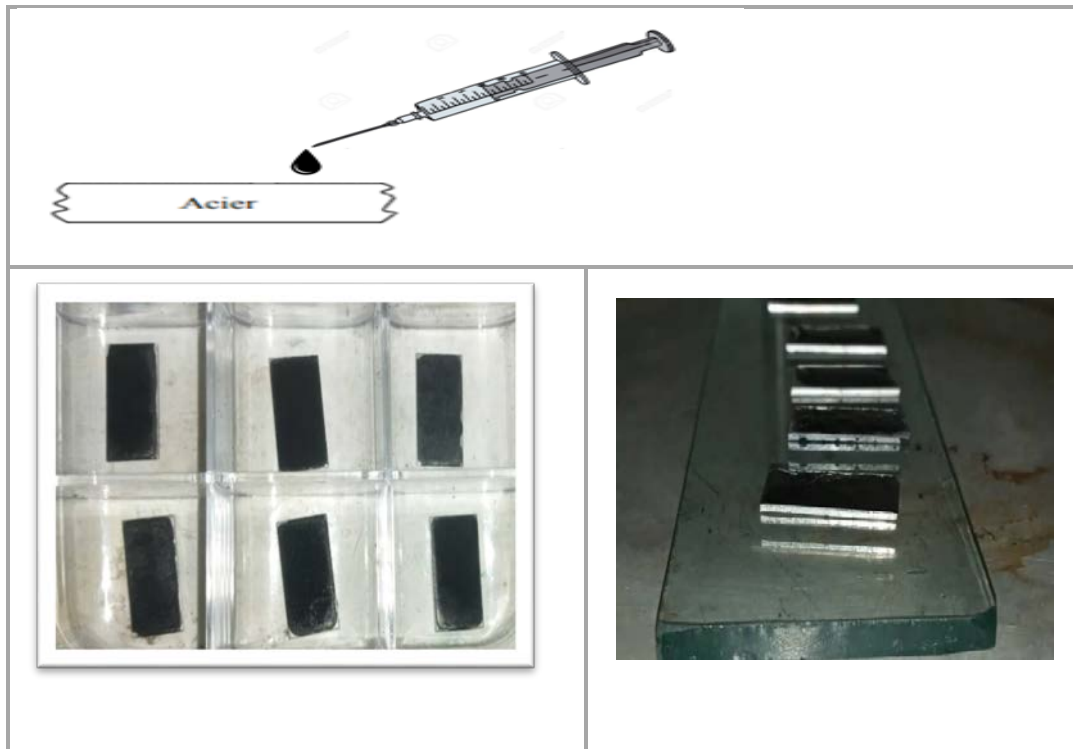


Figure IV.7. Dépôt de la solution de PPY sur le substrat

IV.3. Fabrication de supercondensateurs

Pour le montage du supercondensateur, On a introduit un papier filtre coupé à la même taille que les plaques d'acier dans KOH, il sert comme un séparateur.

On met le papier filtre entre les deux électrodes qu'on a préparé avant (figure IV.7). Après et à l'aide d'une pince, on serre bien les deux plaques avant qu'on met de la colle (silicone) aux extrémités pour boucler le vide et évitant la perte du produit déposé (figure IV.8).



Figure IV.8. Montage d'un supercondensateur

IV.4. Caractérisations physico-chimiques

IV.4.1. Diffraction des rayons X

A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues) (Figure IV.8).



Figure IV.8. Appareillage DRX

IV.4.2. Caractérisation de PPY par la spectroscopie AFTR /ATR

Le spectre FTIR de polymère a été réalisé en mode transmission avec un spectromètre Thermo-scientific Nicolet IS10 muni d'un cristal ZnSe et de logiciel OMNIC 9. Les mesures ont été effectuées entre 4000 et 400 cm^{-1} avec une résolution moyenne de 2 cm^{-1} sur 32 scans. Le polymère est déposé directement sur le cristal de FTIR sur tous les spectres, la correction de la ligne de base a été effectuée ainsi que celles associées aux bandes d'absorption d' H_2O et de CO_2 (Figure II.9).



Figure VI.9. Spectromètre Thermo-Scientific Nicolet IS10 muni d'un cristal ZnSe

IV.4.2. Microscopie optique

La microscopie optique est un instrument optique composé de plusieurs lentilles superposées permettant d'augmenter le pouvoir grossissant. Il permet aussi de visualiser des objets ou des détails invisibles pour nos yeux, dont la résolution est trop faible.



Figure IV.10. Dispositif de microscope optique

IV.5. Montage électrochimique

II.5.1. Chaîne électrochimique

Les essais électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'un équipement électrochimique « Autolab302N » menu de logiciel « NOVA 1.7 ». L'équipement permet d'imposer et de mesurer les signaux des potentiels et des courants. Il est piloté par un ordinateur doté de logiciel d'acquisition et de traitement des données (NOVA 1.7). Ce logiciel permet d'introduire les conditions opératoires, de contrôler les essais électrochimiques, de tracer les différentes courbes et de calculer les paramètres électrochimiques. La figure IV.11 présente la chaîne électrochimique utilisée.

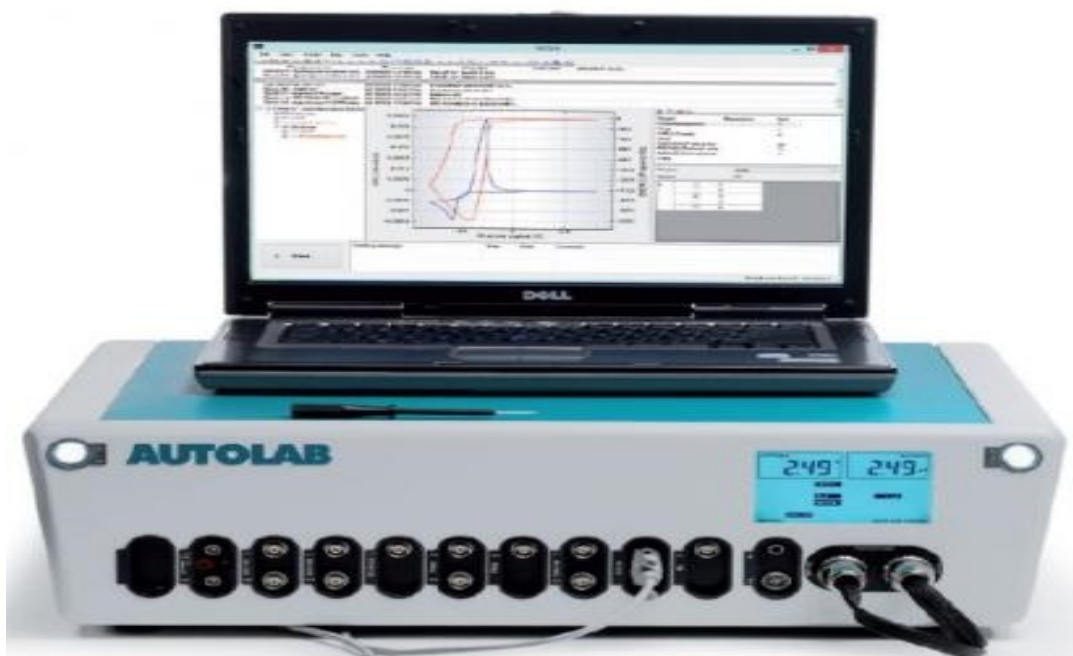


Figure.IV.11. Equipement AUTOLAB *PGSTAT302N*

II.5.2. Cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule en verre pyrex d'une contenance 100 ml (figure IV.12). La cellule est munie d'un couvercle à cinq cols permettant d'introduire l'électrode de travail, l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire.

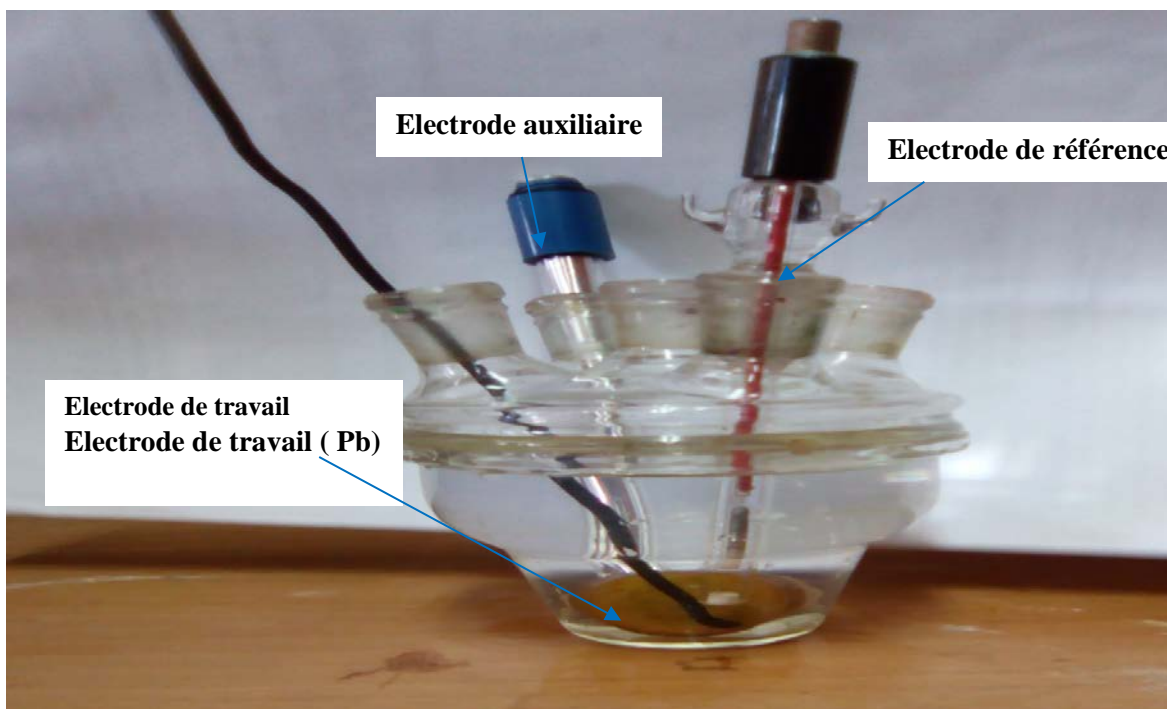


Figure.IV.12. Cellule électrochimique à trois électrodes

Electrode de travail : est un métal d'acier inoxydable 304 nu ou recouverte par la couche du polymère synthétisé (figureIV.13) ou une poudre de polymère conducteur polypyrrole dans une électrode du graphite.

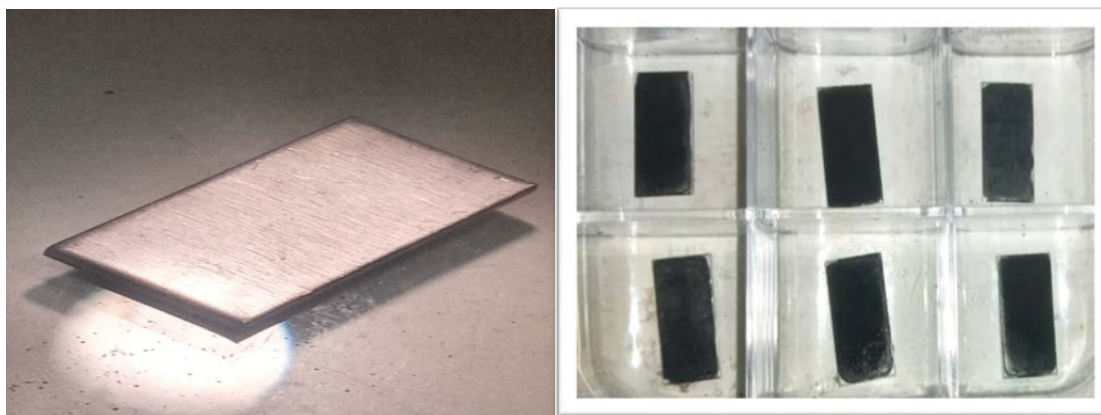


Figure.IV.13.Electrodes du travail

Electrode auxiliaire : est une plaque de platine de 0.48 cm^2 . Elle permet d'imposer le courant qui travers la cellule, et elle est placée en parallèle à l'électrode du travail pour obtenir une bonne homogénéité du champ électrique et une répartition uniforme du courant.

Electrode de référence : l'électrode utilisée est Ag/AgCl saturée en KCl (ECS), schématisée par la séquence électrochimique Ag/AgCl/KClsat. Celle-ci présente un potentiel de + 0.21 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH). Elle permet de mesurer ou de contrôler le potentiel de l'électrode de travail. Elle est placée près de l'électrode de travail (≈ 2 mm) dans le but de minimiser la chute ohmique provoquée par l'électrolyte.

II .5.3. Solution utilisée

Les différents tests électrochimiques, ont été réalisés dans une solution d'acide sulfurique à 1 mol/l.

IV.6. Techniques électrochimiques

Après les résultats satisfaisants des tests de caractérisation physico-chimiques effectués sur les différents échantillons de polypyrrole synthétisé (poudres, plaques, supercondensateurs). Les échantillons testés sont retenus pour une étude d'évaluation de leurs performances capacitatives dans un milieu H_2SO_4 0.5M à température ambiante. L'évaluation des performances des différents échantillons élaborés ont été réalisées par différents tests électrochimiques à savoir :

- Mesure de potentiel à l'abandon pour avoir un régime stationnaire indispensable aux mesures électrochimiques.
- Mesures potentiodynamiques (Tafel, Résistance de polarisation linéaire (R_p)).
- Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique afin d'évaluer la résistance et la performance des poudres, plaques et supercondensateurs.
- Mesures de voltammétrie cyclique afin d'accéder à la performance et la capacité des échantillons polymères synthétisés.

IV.6.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)

Le suivi du potentiel libre en fonction de temps des échantillons étudiées, à un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une idée préliminaire sur le comportement de la surface en contact avec le milieu d'étude et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire indispensable pour les tracés potentiodynamique, courbes de

polarisation (Tafel, résistance de polarisation linéaire (R_p)) et spectroscopie d'impédance électrochimique).

IV.6.2. Mesures par la résistance de polarisation linéaire

Concrètement pour effectuer un R_p , nous avons réalisé un balayage de potentiel sur l'électrode de travail (plaques) ± 20 mV/s avec une vitesse de balayage 0,16 mV/s.

IV.6.3. Test de Tafel

Les densités de courants et les potentiels de corrosion sont déterminés par extrapolation des droites de Tafel cathodique et anodiques dans une solution de H_2SO_4 à 0.5 M avec un balayage de potentiel ± 300 mV par rapport au potentiel de circuit ouvert (OCP) et une vitesse de 1mV/s. L'affinement des courbes de polarisation et la détermination des paramètres associés ont été obtenus à partir de logiciel NOVA 1.7, une fois la courbe expérimentale obtenue, l'affinement est effectué automatiquement via la fonction Tafel Fit du logiciel. Ce logiciel calcul automatiquement les paramètres électrochimiques associés.

IV.6.4. Test par spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin de mettre en évidence les meilleurs systèmes, autrement dite les systèmes présentent la performance la plus élevée, nous avons procédé au test par spectroscopie d'impédance électrochimique qui fournit des renseignements directs sur les paramètres électrochimiques (résistance, capacité...etc), donc nous pouvons accéder simplement aux performances des polymères élaborés. Pour réaliser le tracé des diagrammes d'impédances nous avons réalisé un balayage de fréquences de 10^5 à 10^{-3} Hz au potentiel d'abandon pour chaque plaque ou poudre.

II.6.5. Voltammétrie cyclique (VC)

C'est la technique la plus utilisée en électrochimie car elle possède la particularité de pouvoir à la fois élaborer un matériau et ensuite de le caractériser. La voltammétrie cyclique (VC) mesure le potentiel d'oxydation et de réduction d'un monomère ou d'un polymère par rapport à une électrode de référence. C'est une méthode d'analyse dans un état non-stationnaire qui consiste à suivre l'évolution du courant lors d'un balayage de potentiel appliqué à l'électrode de travail. Le potentiel appliqué varie en fonction du temps selon un signal triangulaire répétitif dépendant du nombre de balayage effectué. Etant donné que le potentiel est balayé selon une certaine vitesse, le courant pourra aussi être porté en fonction du temps.

Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltammogramme. Les voltammogrammes permettent d'identifier les potentiels des pics d'oxydation et de réduction correspondant à des phénomènes de la réaction de la solution avec la matière active.

Le balayage du potentiel appliqué dans notre travail est de 0.4 à 2 V/ECS. Ce domaine correspond au domaine d'oxydation et de réduction de perrole et de polyperrole. Les vitesses appliquées sont : 200, 100, 50, 30, 20, 15, 10, 5 mV/s.

La vitesse de balayage appliquée dans le cas de la voltammétrie cyclique de longue durée est de 20 mV/s.

Le tableau IV.1 résume l'ensemble des conditions opératoires appliquées sur les échantillons du polyperrole testés.

Tableau IV.1. Conditions opératoires appliquées aux échantillons du polyperrole testés.

Technique électrochimique	Conditions opératoires
Voltammétrie cyclique a long durée (50cycle)	E= 0,4 à 1 V Vitesse = 20 mV/s
Voltammétrie a un cycle	E= 0.4 à 1 V V= 10 mV/s
Spectroscopie d'impédance électrochimique	E = E _{OCP} Fréquence : 10 ⁵ - 10 ⁻³ HZ Amplitude 10 V
Test de résistance de polarisation linéaire	E = ± 20 mV V= 0.16 mV/s
Test de Tafel	E= ± 250 mV V= 0.16 mV/s

Chapitre V

Résultats et discussions

Chapitre V : Résultats et discussion

V.1. Caractérisation physico-chimique des poudres de PPY

Diverses techniques ont été utilisées pour caractériser les poudres et les électrodes (plaques). Ce chapitre donne accès à des informations complémentaires. Une Analyse FTIR a été réalisé sur les poudres synthétisées, leur phase cristalline ou amorphe ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX). Pour les plaques nous avons réalisées directement l'étude électrochimique après la réalisation des dépôts de polypyrrole sur les plaques d'acier inoxydable.

V.1.1. Analyse des poudres de polypyrrole synthétisées par FTIR

Les poudres de Polypyrrole préparées de différentes manières ont été analysés par FTIR. Les figures V.1 à V.5. montrent les spectres FTIR. Les spectres obtenus ont montrés les principaux pics. Les pics à 811 cm^{-1} , 920 cm^{-1} sont attribués au remue-ménage C–H [1,2]. Les pics caractéristiques à 1560 cm^{-1} et 1487 cm^{-1} correspondent à l'étirement C=C, alors que les pics à $1685,7\text{ cm}^{-1}$ et $1315,4\text{ cm}^{-1}$ représentent respectivement les liaisons C=N et C–N respectivement [3]. Ces bandes sont également appelées bandes bipolaron. Ces pics ont été observés dans des travaux pour des préparations utilisant FeCl_3 comme oxydants. Cela concorde bien avec ceux disponibles dans la littérature, confirmant à la formation de polypyrrole [4,5].

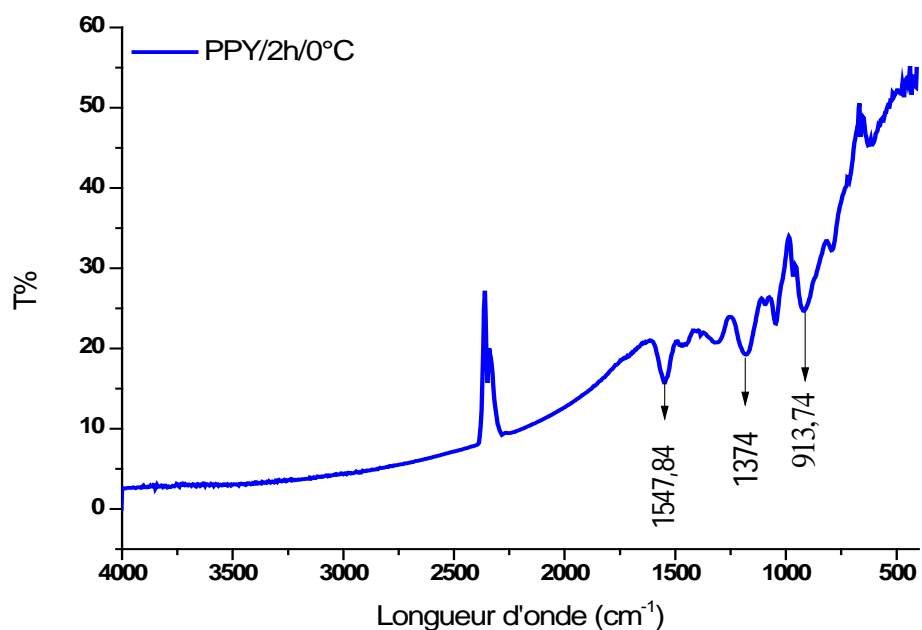


Figure V.1. Spectres FTIR pour PPY, synthétisés pendant 2 heures à 0°C

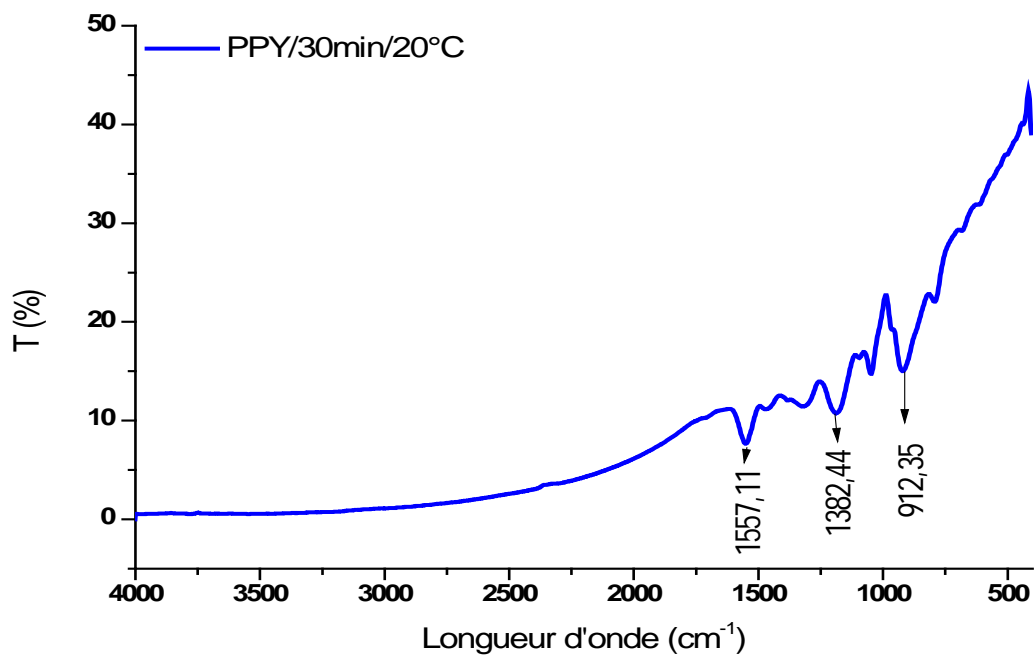


Figure V.2. Spectres FTIR pour PPY, synthétisés pendant 30 min à 20°C

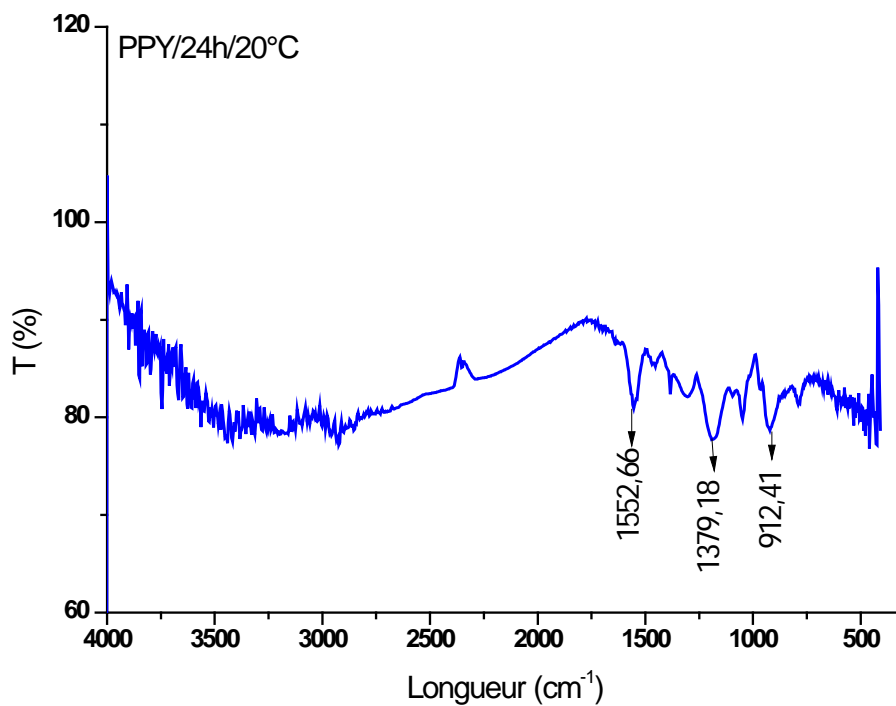


Figure V.3. Spectres FTIR pour PPY, synthétisés pendant 24 heures à 20°C

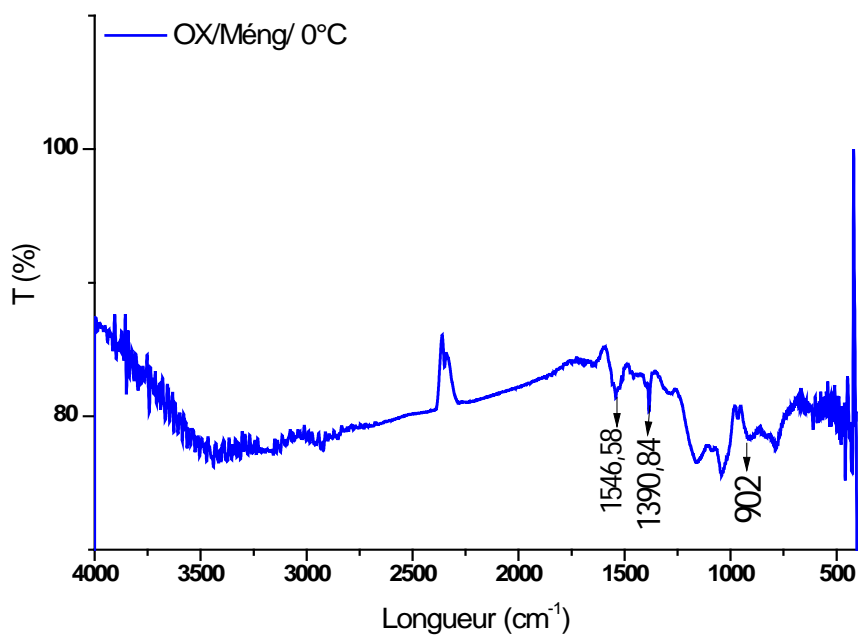


Figure V.4. Spectres FTIR pour PPY, synthétisés pendant 2 heures à 0°C (oxydation ménagée)

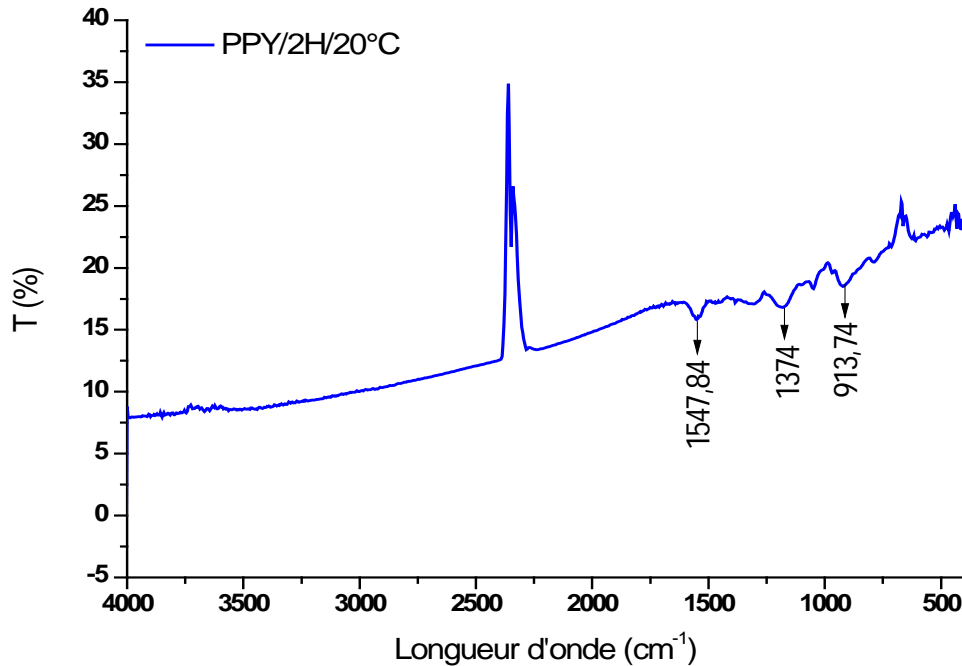


Figure V.5. Spectres FTIR pour PPY, synthétisés pendant 2 heures à 20°C

III.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Le polypyrrole est un polymère essentiellement amorphe comme la plupart des polymères conducteurs à leur état neutre.

La figure V.6 présente un diffractogramme RX d'un polypyrrole pure préparée avec différentes conditions de synthèse, de nature amorphe, comme le montre la figure V.6 un pic large a été observé pour les cinq poudres à environ $2\theta = 24^\circ$. Le pic large est caractéristique du PPy amorphe [6] et est dû à la diffusion des chaînes PPY à l'espacement interplannaire [7]. La séparation moyenne des chaînes peut être calculée de ces maxima en utilisant la relation V.1 : [8, 9].

$$S = 5 / 8 \sin \lambda \theta \dots \dots \dots V.1$$

Où S est la séparation des chaînes polymères, λ est le rayon X longueur d'onde et θ est l'angle de diffraction au maximum intensité du halo amorphe. La séparation moyenne des chaînes (R) s'est avérée être de 4,38 Å pour le PPY.

La taille moyenne des cristallites à partir d'un pic pointu à 24° pour PPy est estimé en utilisant la formule de Scherrer [10].

$$D K = \lambda / \cos \beta \theta \dots\dots\dots V.2$$

Où D est la taille des cristallites, K est le facteur de forme, qui peut se voir attribuer une valeur de 0,89 si la forme est inconnue, θ est l'angle de diffraction à l'intensité de crête maximale et β est la pleine largeur à mi-hauteur de l'angle de diffraction en radians. Lorsqu'il est appliqué à la forte pics, l'équation V.2 conduit à la taille moyenne des cristallites d'environ 56 nm pour la poudre de PPy.

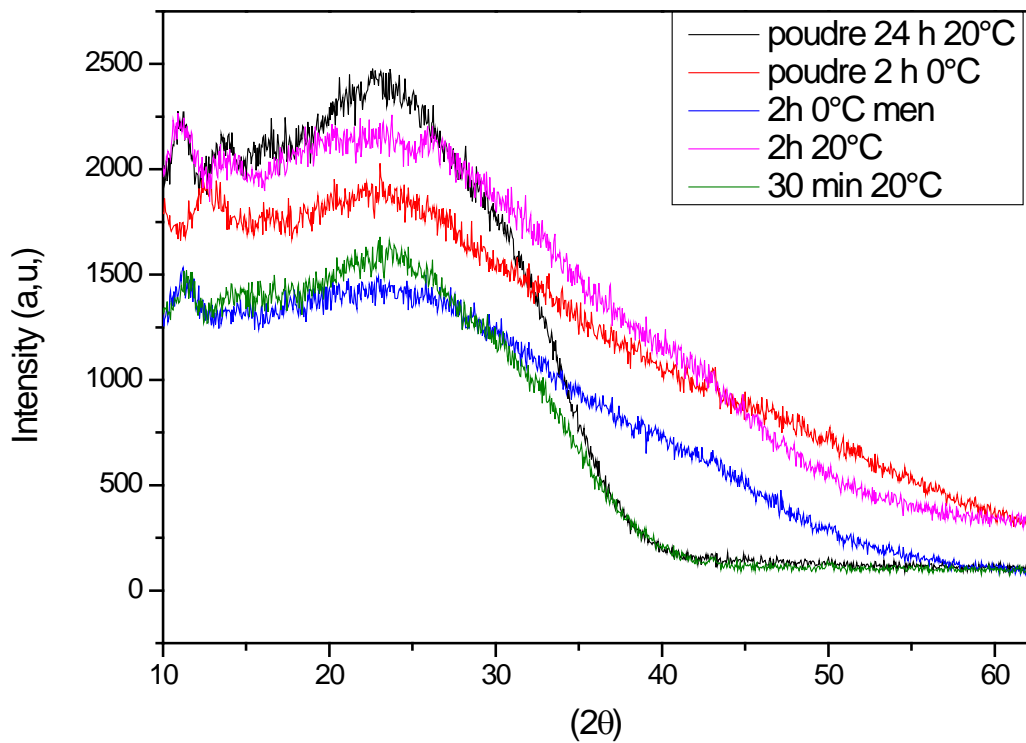


Figure V.6. Diffraction des rayons X (DRX) des poudres de PPY préparée avec différentes conditions de synthèse.

🔍 Microscopie optique

Après le dépôt du polypyrrole sur le substrat et la formation des électrodes, à l'aide d'un microscope optique on observe la formation d'une couche mince noire en dessus du substrat (voir l'annexe Figure.1.1. et Figure.1.2.).

III.2. Caractérisation électrochimique

III.2.1. Etude de l'acier inoxydable (métal nu)

III.2.1.1. Suivi de potentiel libre du métal en fonction de temps d'immersion

L'évolution du potentiel libre du métal au cours de test de l'électrochimie est un premier indice pour estimer l'évolution de la sévérité potentielle de la dégradation pendant l'immersion. Le potentiel libre a été mesuré sur une durée de 1h dans la solution de H₂SO₄ 1 M. la courbe de suivi de potentiel libre au cours du temps d'immersion obtenue pour l'acier inoxydable étudié est présentée sur la figure V.7.

Pour ce métal testé, la courbe montre un déplacement de potentiel libre assez important vers des potentiels plus anodiques au cours des premières minutes d'immersion. Après cette période de temps, E_{corr} évolue progressivement vers des potentiels moins anodiques pour atteindre la valeur de 0.227V/Ag/AgCl, après 1h d'immersion. Cette variation de potentiel de corrosion au cours du temps peut s'expliquer par la formation des oxydes ou par la formation de la couche de passivation, ce phénomène est accompagné par des modifications rapides et lentes, respectivement sur la surface du métal lors de son immersion dans la solution de H₂SO₄ à 1M.

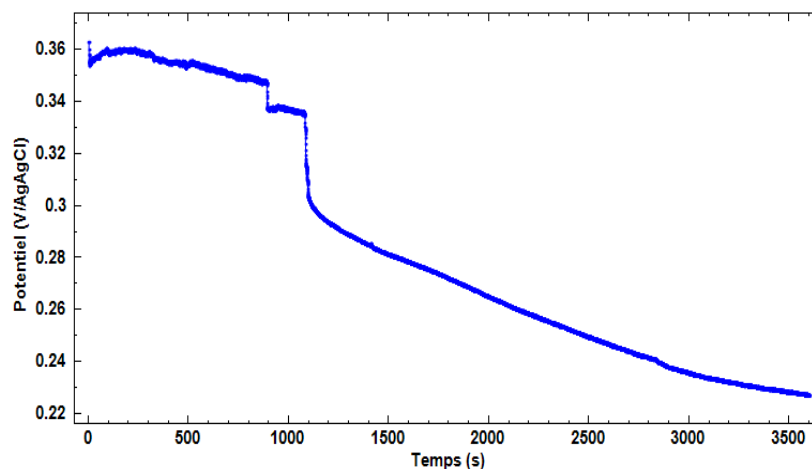


Figure V.7: Suivi de potentiel libre de l'acier inoxydable au cours du temps d'immersion dans la solution de H₂SO₄ 1 M.

Le test de potentiel à l'abandon reste un test préliminaire qui ne donne pas des informations nécessaires sur les phénomènes électrochimiques. Pour cette raison nous avons opté vers d'autres méthodes électrochimiques stationnaires et non stationnaires (Résistance de polarisation linaires (R_p), test de Tafel et le test de spectroscopie d'impédance électrochimique).

III.2.1.2. La méthode de résistance de polarisation linéaire (R_p)

Les mesures de polarisation ont été réalisées sur les mêmes échantillons sur lesquels nous avons enregistré l'OCP pendant 1h, dans un domaine de potentiel soit de ± 20 mV/OCP. Ces tests sont réalisés dans des conditions de température ambiante et une vitesse de balayage de 0.16 mV/s. La figure V.8 représente la courbe de la résistance de polarisation linéaire du métal nu dans le milieu H_2SO_4 à 1M

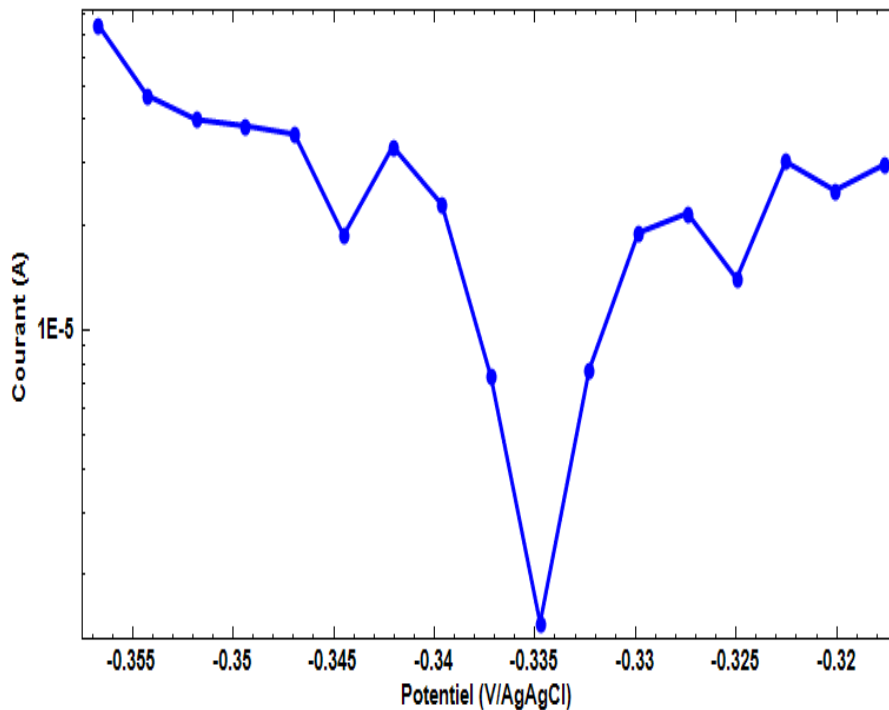


Figure V.8: Courbe de la résistance de polarisation linéaire (R_p), du métal nu dans H_2SO_4 à 1M.

A partir de la courbe de la résistance de polarisation linéaire (figure V.8), l'extrapolation des branches anodique et cathodique des courbes de R_p au voisinage du potentiel de corrosion permet d'obtenir les paramètres électrochimiques du processus de corrosion. Les paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de polarisation sont regroupés dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de polarisation de Rp du métal nu dans H₂SO₄.

	ba (mV/dec)	bc (mV/dec)	E_{corr} (obs) (mV/Ag/AgCl)	i_{corr} (μA/cm ²)	V_{corr} (mm /An)	Rp (Ω.cm ²)
Metal nu	6.24	4.95	-335.18	2.78	3.20 . 10 ⁻²	430.37

En première approximation, la densité du courant de corrosion i_{corr} est inversement proportionnelle à la résistance de polarisation du métal. On remarque que le potentiel de corrosion se trouve dans le domaine proche de l’anodique. La densité du courant et la vitesse de corrosion du métal sont fortes (tableau V.1). La résistance de polarisation de ce métal est 430.37 Ω.cm² présente une résistance de protection faible à cause de la formation de la couche de passivation.

III.2.1.3. Test de Tafel

La courbe de polarisation de Tafel des branches cathodiques et anodiques de l’acier inoxydable en milieu H₂SO₄ à 1M est présentée sur la figure V.9.

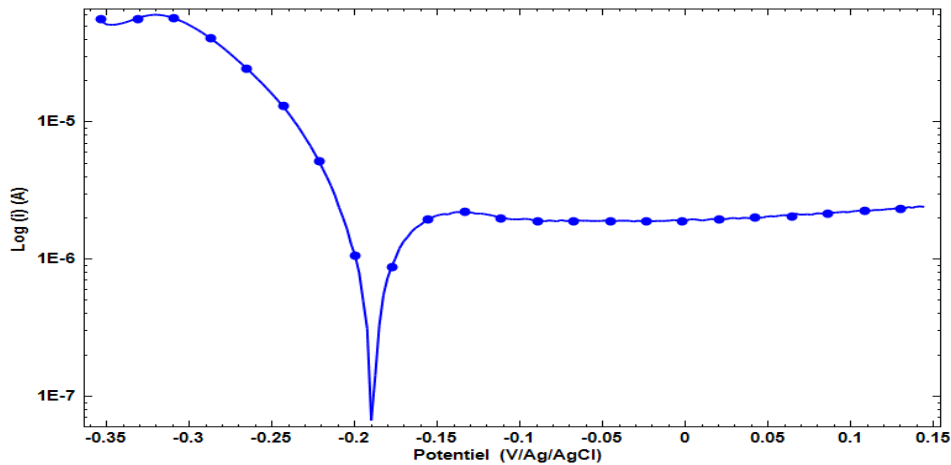


Figure V.9: Courbes de Tafel enregistré sur l’électrode de l’acier inoxydable dans H₂SO₄ à 1 M

La figure V.9 montre que l’allure de la courbe de Tafel obtenu est caractéristique de l’acier inoxydable, on remarque la présence d’un plier de passivation dans le domaine anodique. Ce palier caractérise les aciers inoxydables à cause de la formation d’une couche de passivation. Les paramètres électrochimiques enregistrés à partir des courbes de Tafel du métal nu sont regroupés dans le tableau V.2.

Tableau V.2 : Paramètres électrochimique obtenus par le test de Tafel de l’acier inoxydable dans H₂SO₄ à 1 M.

Paramètres	ba (mV/dec)	bc (mV/dec)	E _{corr (obs)} (mV/Ag/AgCl)	i _{corr} (μA/cm ²)	V _{corr} (mm /ann)	R _p (Ω.cm ²)
Valeurs	261.41	123.39	-275.91	101.05	1.17	360

Les résultats de tableau V.2, montrent un déplacement de potentiel de corrosion vers des valeurs négative par rapport à l’OCP, ce qui confirme que la polarisation influe sur les sites cathodiques et anodiques. On remarque que la densité de courant est de l’ordre de μm/cm² et la vitesse de corrosion est de 1.17 mm/an. Une valeur de R_p de 360 Ω a été enregistré. Ce métal présente un pouvoir protecteur moyen.

III.2.1.4.Spectroscopie d’impédance électrochimique SIE

Le diagramme de spectroscopie d’impédance électrochimique au potentiel d’abandon a été enregistré dans le but de compléter la compréhension des phénomènes électrochimiques et d’accéder aux paramètres du métal en milieu H₂SO₄ à 1 M. La figure V.10, présente les diagrammes de Nyquist et le circuit équivalent de l’interface métal/H₂SO₄ à 1M. Les spectres d’impédance obtenus au potentiel de l’OCP sont enregistrés après stabilisation du système en circuit ouvert en milieu H₂SO₄ à 1M.

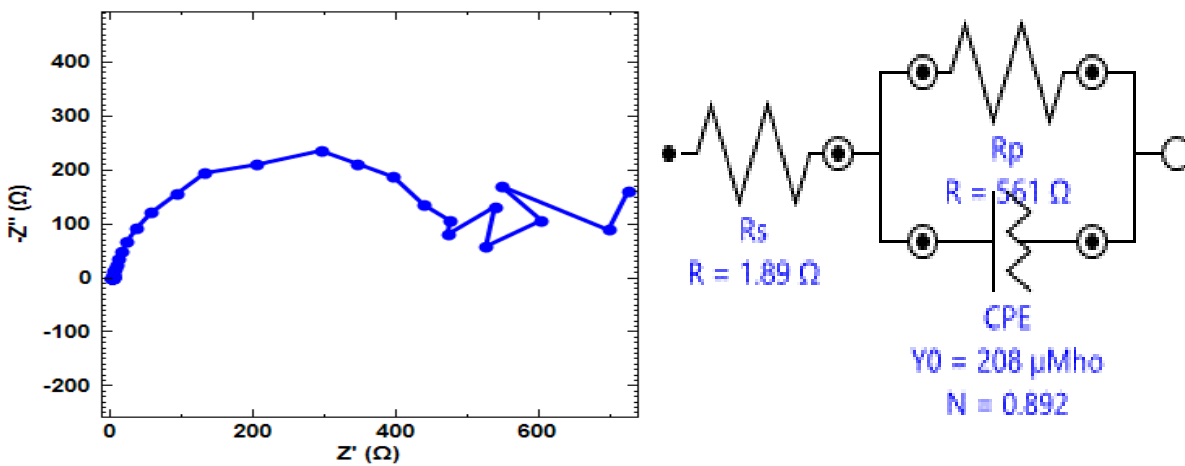


Figure V.10 : Diagramme de Nyquist obtenue pour la plaque de l’acier inoxydable dans H₂SO₄ à 1M et leur circuit équivalent

Les paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de polarisations sont regroupés dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Paramètres électrochimiques obtenus à partir de de fonction fit et simulation de circuit électrique

Paramètres	Re (Ω)	Rp (Ω)	CPEY ₀ (μ F)	CPEN
Valeurs	1.88	561.02	$2.078 \cdot 10^{-1}$	0.998
Erreur	3.19	3.42	6.74	0.89

Avec : Re : résistance de l'électrolyte (Ω) ;

Rp résistance de polarisation du métal nu (Ω) ;

CPEY₀ : capacité de la double couche électrochimique du métal/solution en (μ F) ;

CPEN : coefficient d'aplatissement de diagramme de Nyquist.

Dans le milieu considéré H₂SO₄ à 1 M, le diagramme de Nyquist de la plaque de l'acier inoxydable montre la présence d'une boucle capacitive à hautes fréquences (figures V.10). L'aplatissement de la courbe correspond à la formation de la couche de passivation .

Le diagramme à haute fréquence correspond au phénomène de transfert de charge au film des oxydes formé sur la surface de l'électrode de l'acier inoxydable et à base fréquence correspondent au phénomène de l'interface métal/solution. Les diagrammes d'impédance révèlent exactement les courbes de métal nu de l'acier inoxydable [11].

Le circuit électrochimique du système métal/ H₂SO₄ à 1 M montre la présence d'une résistance d'électrolyte en parallèle avec une CPE. Cette dernière est en parallèle avec une résistance de polarisation Rp. Ce circuit correspond à une boucle aplatie ou demi-cercle parfait.

III.2.2. Etude électrochimique des poudres de polypyrrole synthétisées

III.2.2.1. Potentiel au circuit ouvert (OCP)

Avant les mesures de polarisation nous avons enregistré le potentiel en circuit ouvert, dans une solution H₂SO₄ 1 M, des poudres synthétisées jusqu'à ce qu'il se stabilise Après 1h. Le tableau V.2 regroupe les valeurs de potentiels obtenus après la stabilisation des poudres dans le milieu H₂SO₄ à 1M. Les courbes de potentiel à circuit ouvert sont représentées sur les figures 1,2,3, 4 (Annexe).

Tableau V.4 : Potentiels des poudres de polyperrole dans H₂SO₄ à 1M

Système Électrochimique	PPY/OX/Méng	PPY/30 min/20 °C	PPY/2h/20 °C	PPY/24h/20 °C	PPY/2h/0 °C
E(mV/Ag AgCl)	-0.389	- 0.448	0.399	0.425	0.235

D'après les résultats de tableau V.4 on observe un déplacement de potentiel vers des valeurs cathodiques pour les poudres: PPY/OX/Méng et PPY/30 min/20 °C et un déplacement de potentiel vers des valeurs anodiques pour les trois derniers: PPY/2h/20 °C, PPY/24h/20 °C et PPY/2h/0 °C.

Le test d'OCP est une analyse préliminaire et nous ne donne pas d'accéder aux paramètres électrochimiques, pour ce faire nous avons opté vers d'autres mesures électrochimiques dans les mêmes conditions opératoires afin de déterminer les paramètres électrochimiques et cinétiques des poudres synthétisées, en utilisant les méthodes de de la votammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

III.2.2.2. Caractérisation par votammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une technique de mesure électrochimique potentiodynamique. Typiquement, on effectue un balayage linéaire de potentiel entre deux bornes E1 et E2, cette vitesse de balayage étant généralement exprimée en mV/s, et on mesure le courant pour chaque valeur de potentiel appliqué. En faisant varier le potentiel des électrodes étudiées un courant est

produit suite aux réactions électrochimiques se déroulant à ces dernières, on parle alors d'un courant faradique. En l'absence d'un courant faradique seule l'accumulation des ions chargés sur la surface des électrodes polarisées produit un courant que l'on nomme capacitif. La voltammétrie cyclique nous permet en particulier de savoir où se situent les potentiels d'oxydation et de réduction des espèces présentes dans les électrolytes étudiés, de définir les limites électrochimiques des électrolytes et électrodes utilisés (fenêtre électrochimique) ainsi que de déterminer la capacitance spécifique (massique ou surfacique) des matériaux. Les résultats sont représentés sous forme d'un voltammogramme cyclique (Exp : figure V.11).

III.2.2.2.1. Influence des paramètres de synthèse

La figure V.11 représente les voltammogrammes des différentes poudres de polypyrrole synthétisées à une vitesse de balayage de 10 mV/s. Les voltammogrammes de la poudre PPY/2h/0°C, PPY/24h/20°C, PPY/2h/20°C, PPY/oxy/még représentent des systèmes capacitifs idéals, similaire au système de supercondensateur (voltammogramme rectangulaire) [12,13].

Comme nous pouvons le constater sur la figure V.11, le signal obtenu varie grandement selon le matériau polymère testé. Dans un premier temps, nous constatons que le système de la poudre PPY/30min/20°C possède des courants extrêmement faibles comparés aux autres PPY synthétisés composites. Cette très faible capacitance du PPY/30min/20°C est directement liée peut être à sa très faible conductivité électronique. En outre, comme les autres systèmes synthétisés possèdent très bons conducteurs électroniques (d'après les voltammogrammes cycliques), nous n'observons pas de problèmes liés à la percolation des charges et nous obtenons un comportement nettement plus capacitif pour ces derniers. L'autre constat que nous pouvons faire est que le PPY/2h/0°C synthétisé est plus capacitif que celui synthétisé 20°C. Cela est cohérent avec le fait que le PPY/2h/0° possède une surface spécifique plus importante.

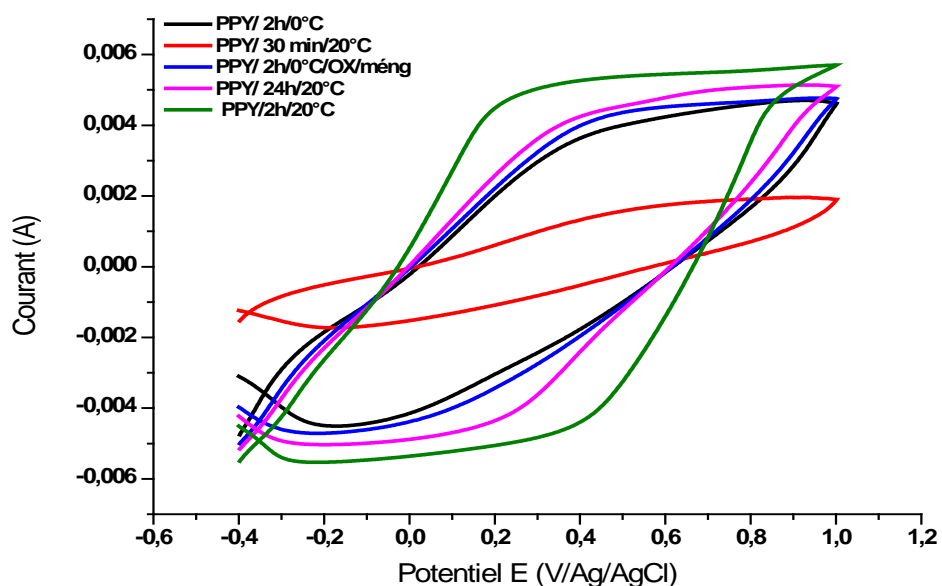


Figure.V.11. Voltammogrammes cycliques des poudres synthétisées dans l'acide H_2SO_4 à 1M avec une vitesse de balayage de 10 mV/s

Les différentes valeurs des charges des systèmes synthétisé sont calculés en utilisant l'aire des courbes (figures V.12). Le tableau V.3 représente les valeurs des charges des différents systèmes testés avant cyclage.

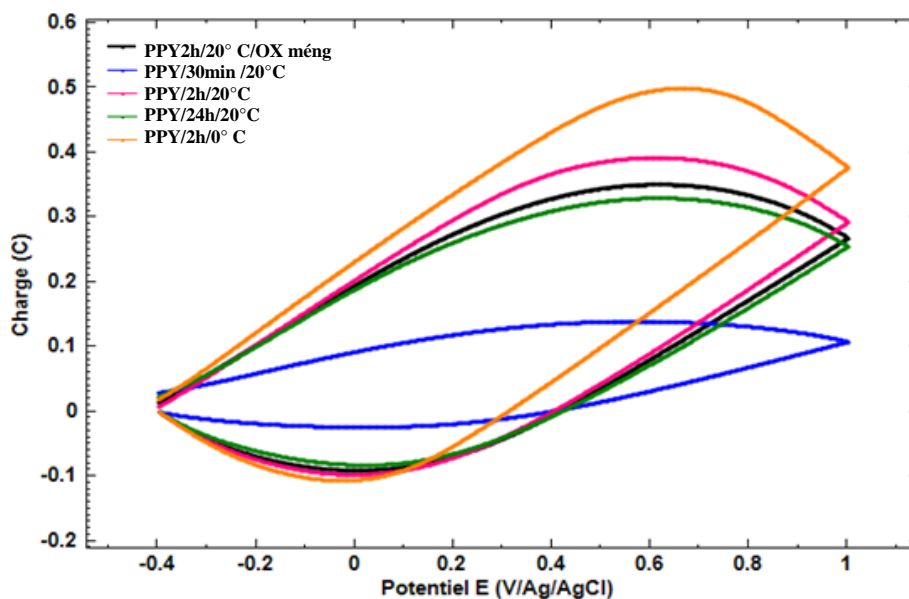


Figure.V.12. Charge en fonction de potentiel des poudres synthétisées dans l'acide H_2SO_4 à 1M avant cyclage.

Tableau V.5 : valeurs des charges des différentes poudres de polypyrrole synthétisées

Système	Charge Q (C)
PPY/2h/0°C	0.139
PPY/24h/20°C	0.066
PPY/2h/20°C	0.089
PPY/ox/méng	0.103
PPY/30min/20°C	0.072

Le tableau V.5 montre que la poudre synthétisée à des conditions de 2h et 0°C représente la quantité de la charge la plus grande cela confirme que le système PPY/2h/0°C est le plus capacitif par rapport aux autres systèmes synthétisés.

III.2.2.2.2. Voltammétrie cyclique à plusieurs cycles

Les poudres de PPY synthétisé ont été caractérisées par voltammétrie cyclique durant 50 cycles avec une vitesse de balayage de 50 mV/s dans une solution d'H₂SO₄ à 1 M. Les poudres obtenues sont introduites dans une électrode de graphite (voir annexe figure 5). Ce dernier est immergé dans la solution H₂SO₄ à 1M pendant le temps de cyclage, dans le but d'obtenir un système stable et de déduire les paramètres électrochimiques comme la capacité des systèmes testés. Les figures V.13, V.14, V.15, V.16, V.17 présentent les voltampérogrammes obtenus après cyclages.

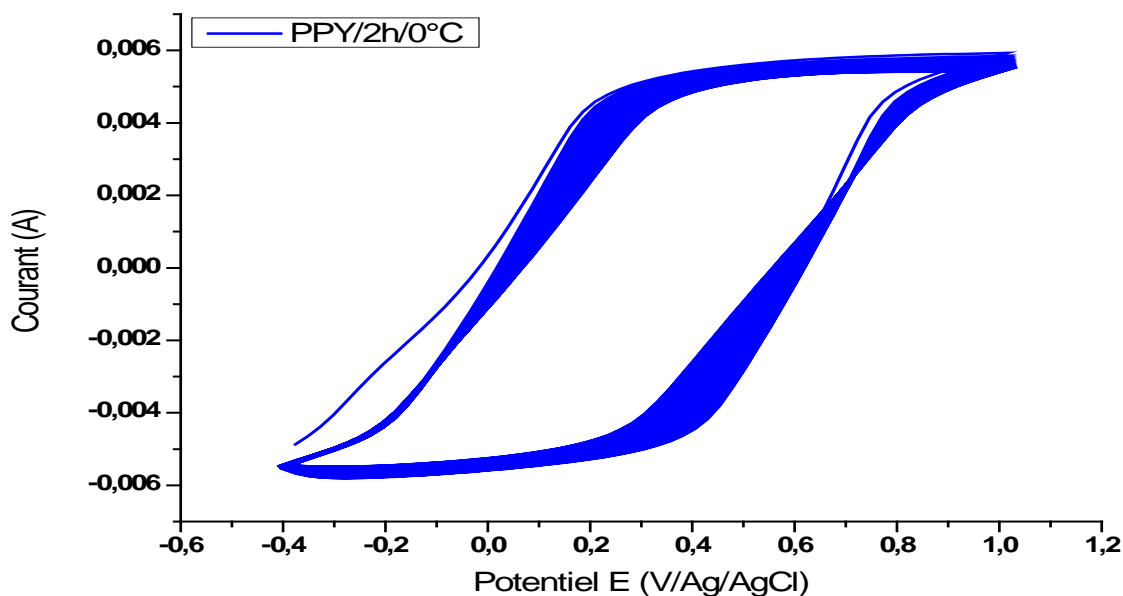


Figure.V.13. Voltampérogrammes cycliques à 50 cycles de la poudre PPY/2h/0°C dans H₂SO₄ à 1.M, la vitesse de balayage est de 50 mV/s.

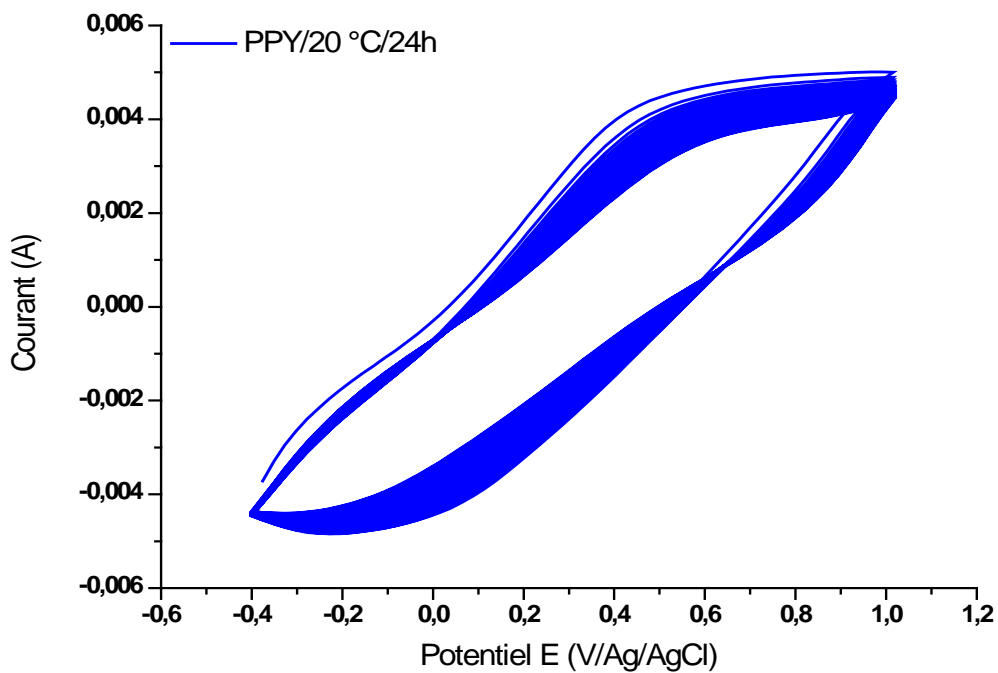


Figure.V.14. Voltampérogrammes cycliques à 50 cycles de la poudre PPY/24h/20°C dans H₂SO₄ à 1.M, la vitesse de balayage est de 50 mV/s.

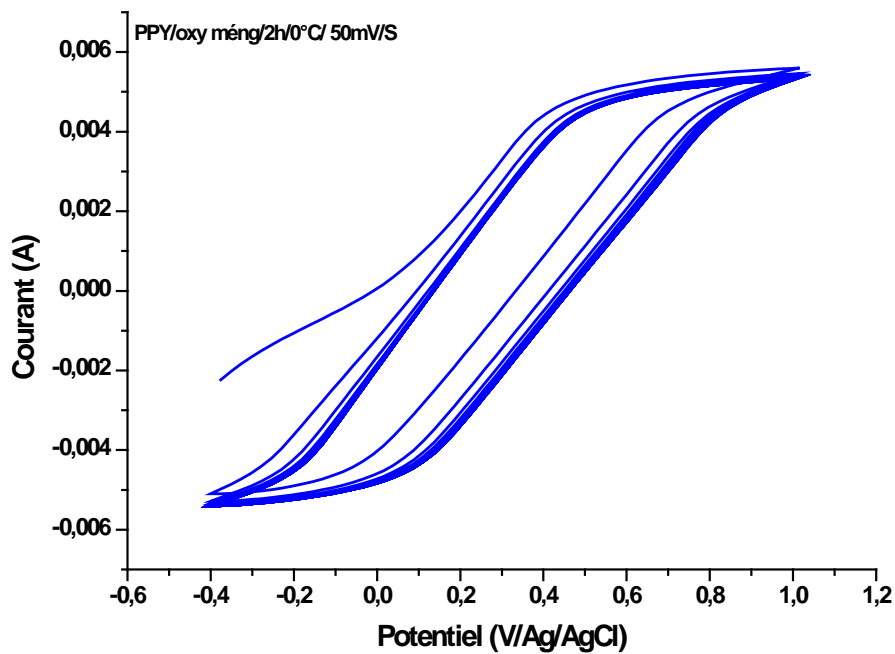


Figure.V.15. Voltampérogrammes cycliques de la poudre PPY/OX/Mén/2h/0°C dans H₂SO₄ à 1M, la vitesse de balayage est de 50 mV/s.

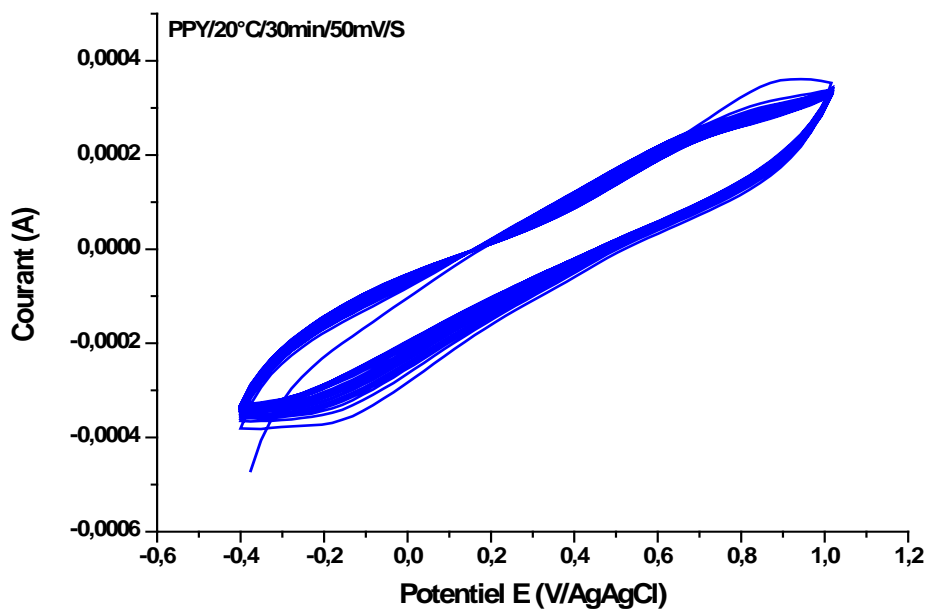


Figure.V.16. Voltampérogrammes cycliques de la poudre PPY/30 min/20°C dans H₂SO₄ à 1M, la vitesse de balayage est de 50 mV/s.

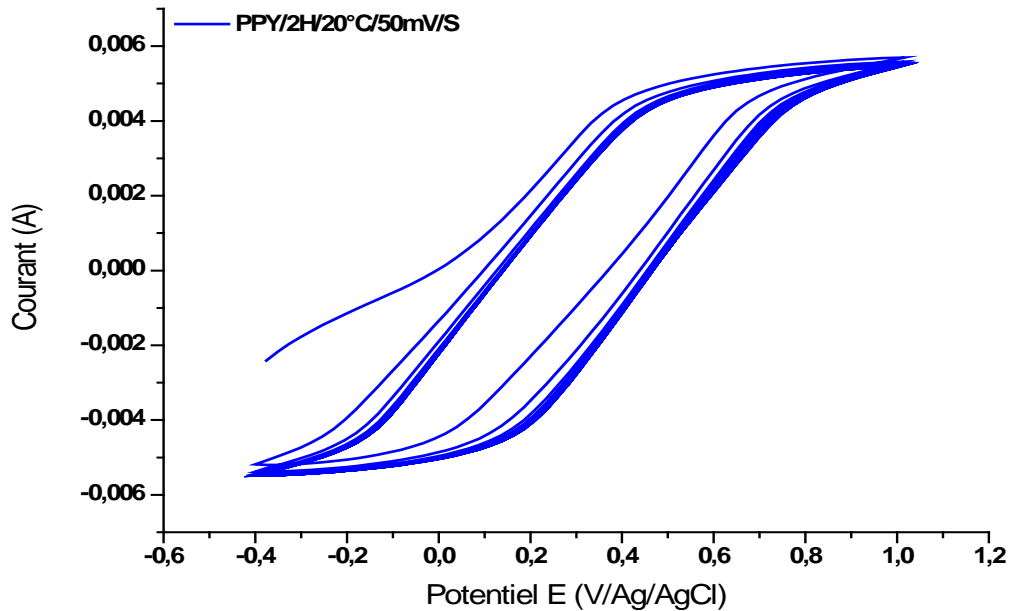


Figure.V.17. Voltampérogrammes cycliques de la poudre PPY/2H/20°C dans H₂SO₄ à 1M, la vitesse de balayage est de 50 mV/s.

Pour les différentes poudres synthétisées, les Voltampérogrammes cycliques des figures V.13, V.14, V.15, V.16, V.17 montrent le comportement capacitif apparait comme une forme rectangulaire [14]. Cependant, dans des conditions réelles, les systèmes des condensateurs présentent une forme similaire. Les graphiques confirment le comportement capacitif avec une forme rectangulaire : PPY /24h/0°C, PPY /2h/0°C, PPY /2h/20°C, PPY /ox méng /20°C par contre le système PPY/30min/ 20°C présente une forme circulaire représente le système le plus faible [14]. Le calcul de la capacité des différentes système testés a été obtenue par l'équation suivante :

$$C = \frac{dQ}{dE} = \left| \frac{Q}{E_1 - E_2} \right|$$

La charge accumulé, Q est mesurée par l'aire de voltammogramme entre une fenêtre de potentiel. En divisant l'aire de voltammogramme par la différence de potentiel qu'elle couvre ($E_f - E_i$), la capacité C a été calculé par le logiciel NOVA 2.4.1.

La charge accumulée pour chaque supercondensateur a été calculée entre -0,4 et 1V pour plus de cohérence puisque des résultats plus élevés pourraient être obtenus dans différentes fenêtres

de potentiel. En utilisant l'équation de capacité, les capacités suivantes tableau V.6 ont été trouvées.

Tableau V.6 : Valeurs de capacité des différentes poudres synthétisée

Système	Capacité (F)
PPY/2h/0°C	0.002
PPY/2h/20°C	0.0011
PPY/24h/20°C	0.0012
PPY/30min/ 20°C	0.00005
PPY/ox méng/ 0°C	0.0011

Cependant, la valeur de capacité n'est pas suffisante pour déterminer les performances puisque la taille et le poids des matériaux influencent grandement cette valeur. Par conséquent, la capacité spécifique, qui est la capacité par unité de masse d'un matériau, a été calculée par l'équation suivante :

$$C_s = \frac{C}{m} F/g$$

Les calculs pour chaque système capacitif (poudre de PPY) ont été effectuées en détail. Le tableau V.7 montre les résultats obtenus pour chaque système et la figure V.18 montre la relation obtenue pour chaque système capacitif et montre les valeurs de capacité spécifique.

Tableau V.7 : Résultats de la capacité spécifique

Système	Capacité spécifique (F/g)
PPY/2h/ 0°C	0.5
PPY/2h/ 20°C	0.275
PPY/24h/ 20°C	0.3
PPY/30min/ 20°C	0.0125
PPY/ox méng/ 0°C	0.275

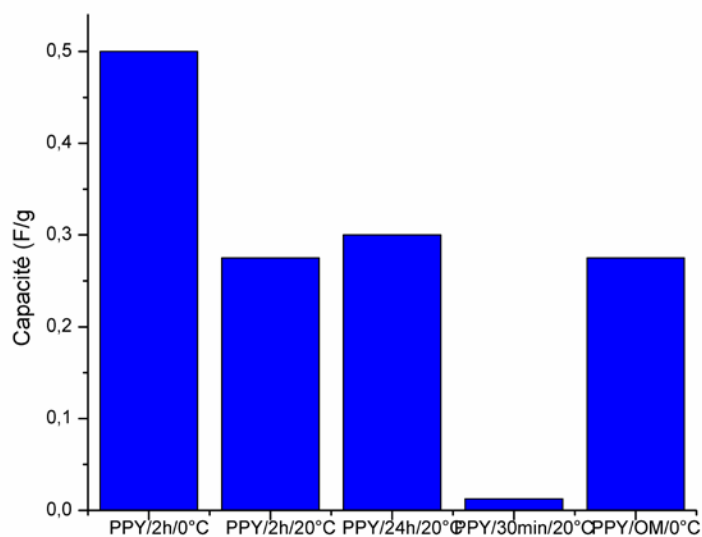


Figure V.18 : Capacité spécifique en fonction de systèmes des poudres PPY testés

III.2.2.3. Influence de la vitesse de balayage

Les voltamogrammes des figures V.19, V. 20, V.21, V.22, V.23. montrent une augmentation de l'intensité des zones anodique et cathodique avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Cela indique que la réaction de charge/décharge sont des phénomènes rapides.

Les figures V.19 à V.23 exposent les voltammogrammes à différentes vitesses de balayage des poudres de PPY synthétisés. Les conclusions tirées précédemment se vérifient à nouveau lors de l'étude en dispositif symétrique. Aux vitesses de balayage choisies, les poudres synthétisées : PPY/2h/0°C, PPY/24h/0°C dans le milieu H₂SO₄ à 1M présente un profil caractéristique de matériau polymère capacitif, à savoir des voltammogrammes quasi rectangulaires. Ceci peut être dû au gain de conductivité électronique apporté par les poudres PPY dans les conditions de synthèses choisies.

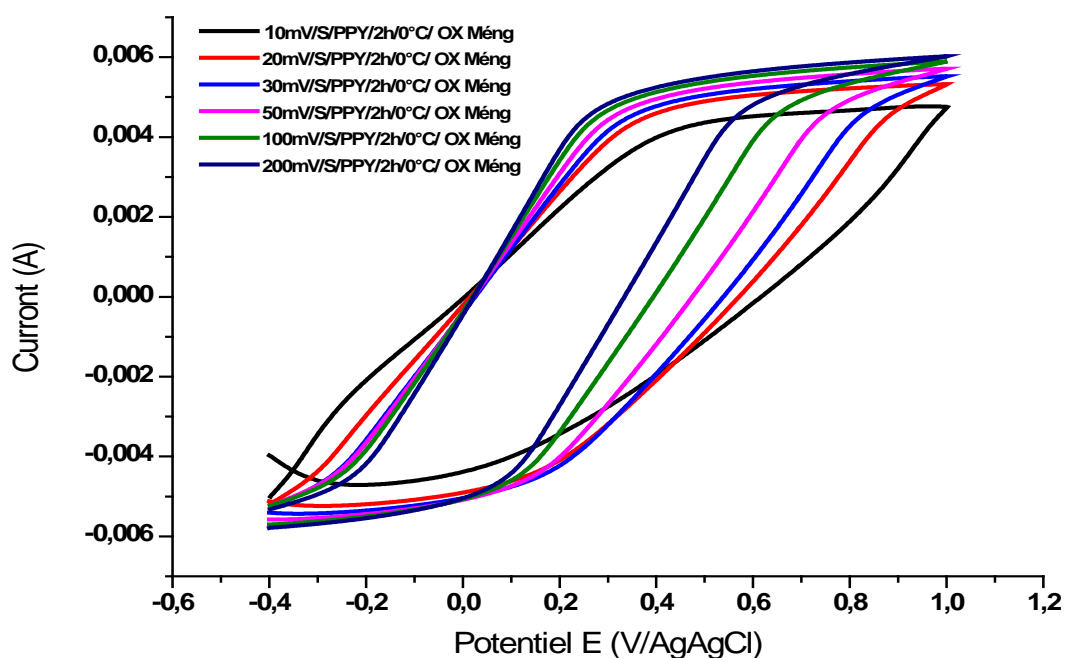


Figure.V.19. Voltammogrammes cycliques de système PPY/ox méng dans l'acide H₂SO₄ à 1M (Vitesses : 10,20, 30, 50, 100, 200 mV/s)

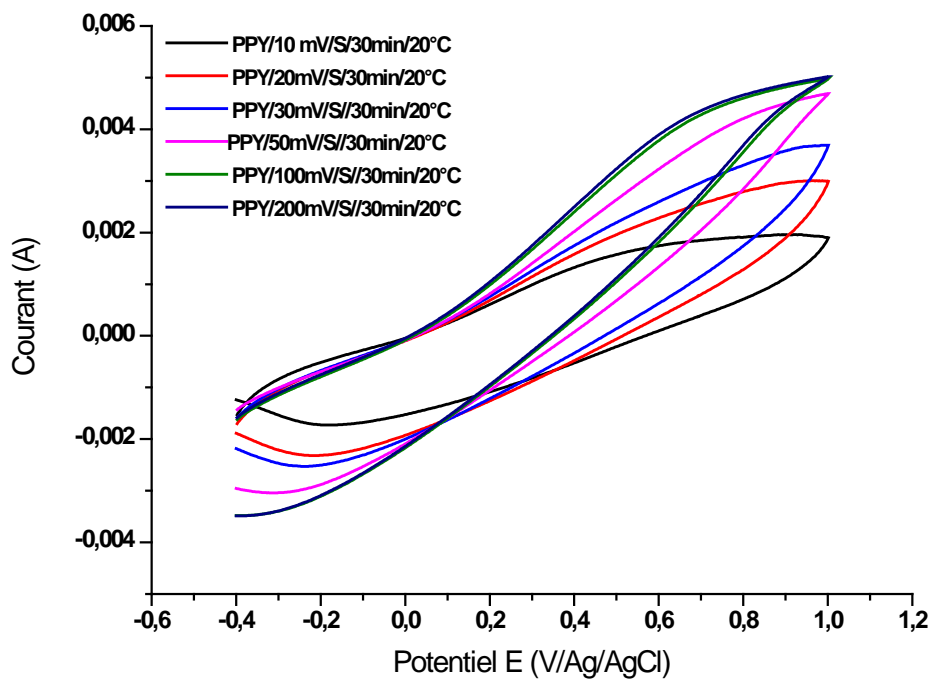


Figure.V.20. Voltammogrammes cycliques de système PPY/30 min/20°C dans l'acide H₂SO₄ à 1M (Vitesses : 10,20, 30,50,100,200 mV/s)

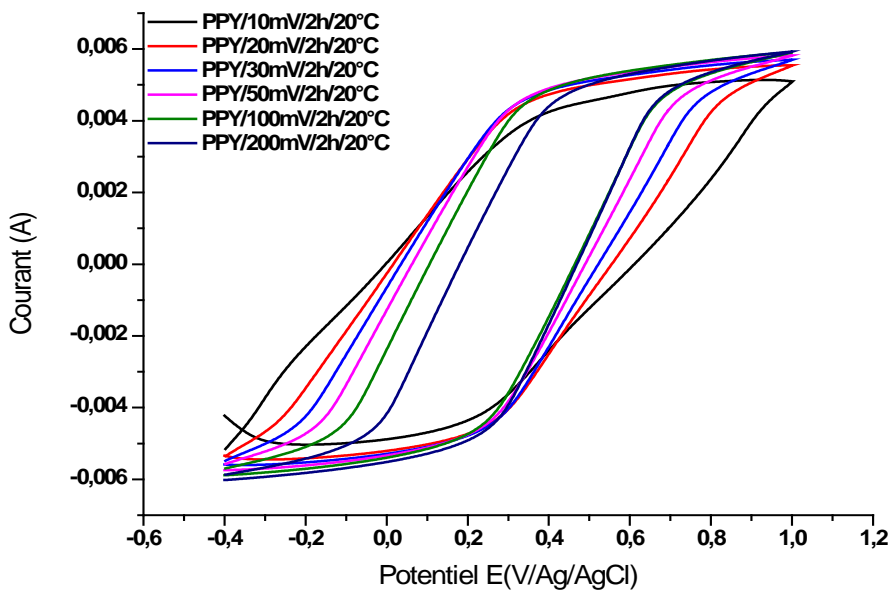


Figure.V.21. Voltammogrammes cycliques de système PPY/2h/20°C dans l'acide H₂SO₄ à 1M (Vitesses : 10,20, 30, 50, 100, 200 mV/s)

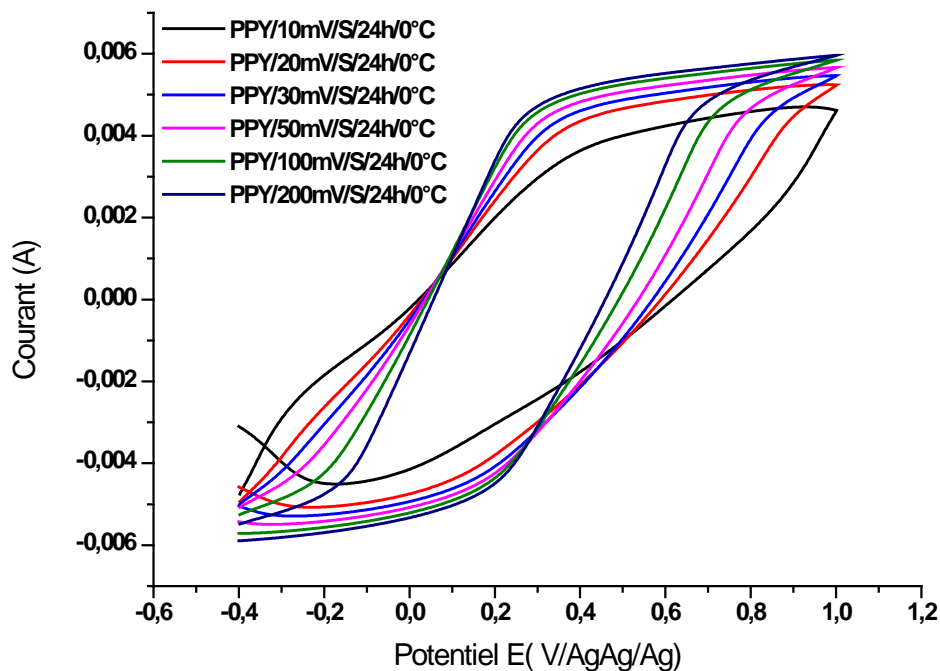


Figure.V.22. Voltammogrammes cycliques de système PPY/24h/20°C dans l'acide H₂SO₄ à 1M (Vitesses : 10,20, 30, 50, 100, 200 mV/s)

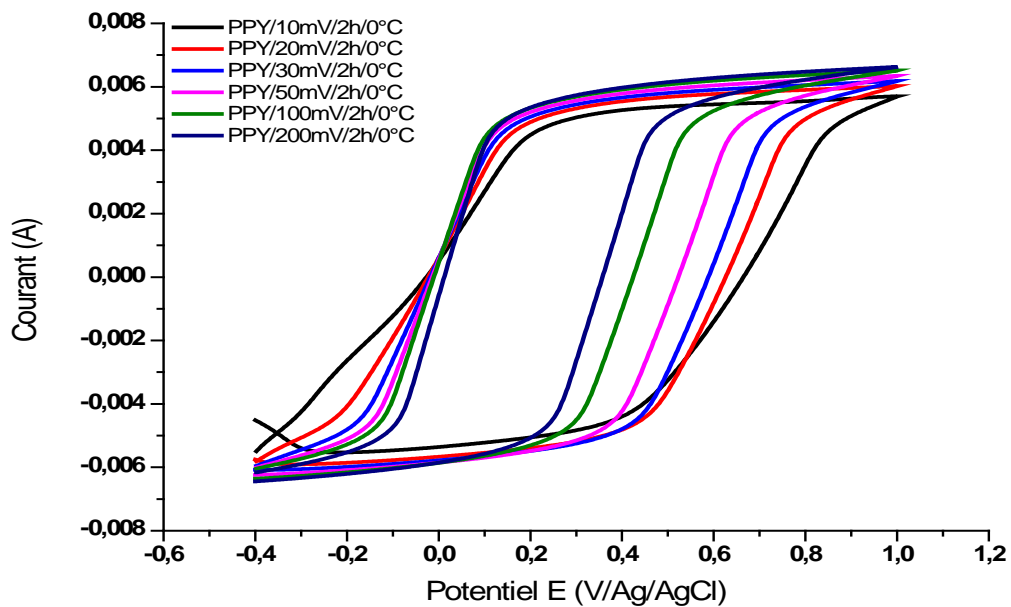


Figure.V.23. Voltammogrammes cycliques de système PPY/2h/0°C dans l'acide H₂SO₄ à 1M (Vitesses : 10,20, 30, 50, 100, 200 mV/s)

Lorsque la vitesse de balayage augmente, les voltammogrammes (figures V.19 à V.23) perdent leur forme rectangulaire et prennent un profil résistif. En effet, à grandes vitesses, Les voltammogrammes gardes leurs formes même avec les problèmes liés à la limitation de la diffusion des espèces ioniques dans la porosité du matériau polymère. Les espèces ioniques ont plus de temps de diffuser correctement au sein du matériau polymère et les réactions faradiques liées à la présence des molécules de polymères se réalisent plus facilement.

V.2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique des poudres synthétisées

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), aussi nommée impédance complexe, consiste en la mesure de l'impédance d'un système électrochimique polarisé en fonction de la fréquence du signal appliqué. Si les cyclages classiques effectués à potentiel constant, courant constant, rampe de potentiel constante, etc., permettent de déterminer la plupart des paramètres électrochimiques d'une cellule, la spectroscopie d'impédance reste une technique de choix pour affiner la connaissance du système et, en particulier, pour bâtir un modèle de circuit électrique équivalent. Dans une expérience de spectroscopie d'impédance usuelle, une tension électrique alternative $U(t) = U_0 \sin \omega t$ est appliquée aux électrodes avec une faible amplitude (dans notre cas 10 mV) et en variant la fréquence du signal (généralement de 10^5 Hz à 1 mHz). Pour chaque fréquence nous enregistrons l'impédance Z (qui est donc la mesure de l'opposition/résistance d'un circuit électrique au passage d'un courant sinusoïdal). Le résultat obtenu est un spectre d'impédance qui nous permet de déterminer en particulier la résistance série de la cellule (résistance de l'électrolyte principalement) R_s et celle de transfert de charge R_{tc} entre électrolyte et électrode. Il met également en évidence la droite de Warburg (droite autour de 45°), qui nous permet d'évaluer la plus ou moins bonne diffusion des ions de l'électrolyte dans la porosité du matériau polymère (selon l'inclinaison de cette droite). Ce spectre d'impédance est un diagramme de Nyquist représentant l'évolution de la partie imaginaire de l'impédance « Z » en fonction de sa partie réelle Z' sachant que ($Z = Z' + j Z''$) et que ($Z = 1/R$).

La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique a également été utilisée pour caractériser ces matériaux polymères synthétisés. Les mesures ont été effectuées dans une cellule traditionnelle à trois électrodes à circuit ouvert (OCP) entre 100 kHz et 1 mHz avec un signal d'amplitude de 10 mV.

Nous observons des différences au niveau de la boucle d'impédance (Figures V.24 à V.29). Pour les systèmes PPY/2h/0C° et PPY/24h/0C° le diamètre du demi-cercle (résistance au transfert de charges, R_{tc} , à l'interface électrolyte/électrode) est bien plus grand après cyclage. Les deux systèmes sont composés par une boucle capacitif lié à une droite qui traduit l'impédance de werburg. Après cyclage la structure matériaux polymères faciliterait donc la pénétration des ions de l'électrolyte au sein de l'électrode. Des études confirment cette tendance indiquant que la R_{tc} diminue et que le transfert de charges est amélioré pour PPY/2h/0C° par rapport aux autres systèmes à cause de sa faible conductivité électronique) [15].

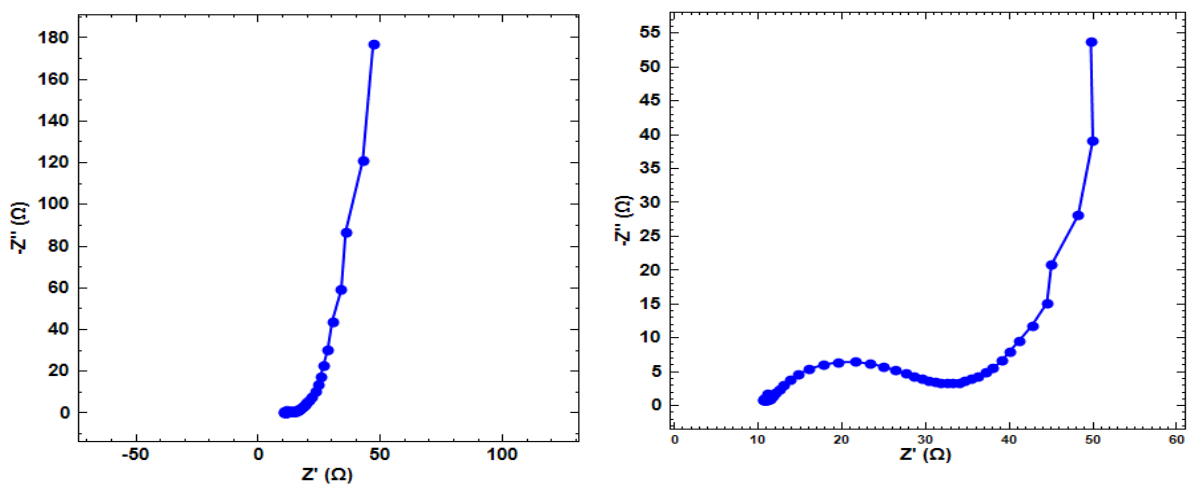


Figure V.24 : Diagrammes de Nyquist de la poudre PPY/2h/0C° dans l'électrolyte H₂SO₄ à 1M

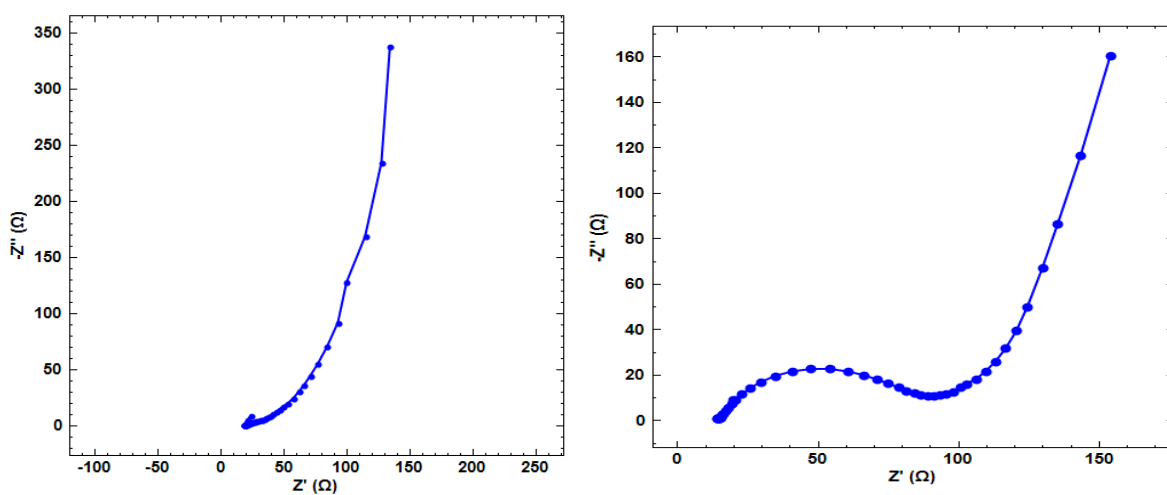


Figure V.25 : Diagramme de Nyquist de la poudre PPY/24h/20C° dans l'électrolyte H₂SO₄ à 1M

De plus, aux basses fréquences, la droite qui caractérise la diffusion des ions de l'électrolyte dans les pores du matériau polymère est quasiment verticale. Cela signifie que la résistance à la diffusion est plus faible pour ce matériau polymère, ce qui va induire une meilleure diffusion des ions dans les pores que pour les deux échantillons de polymères testés. Ceci semble cohérent avec l'évolution des capacitances spécifiques obtenus par les voltammogrammes cycliques.

Les diagrammes d'impédance après cyclage peuvent être représentés par le circuit équivalent sur la figure V.26. Le tableau V.5 regroupe les paramètres électrochimiques obtenus à partir de la simulation des courbes d'impédances.

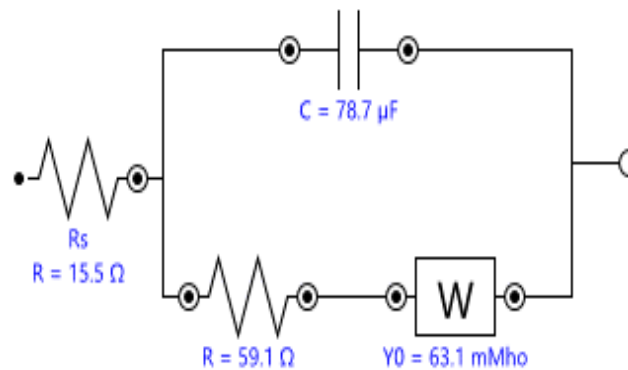


Figure V.26 . Circuit électrique équivalent

Différentes composantes sont observables sur ces diagrammes de Nyquist :

- ✚ la résistance de l'électrolyte (aux hautes fréquences)
- ✚ la résistance au transfert de charges (demi-cercle)
- ✚ une droite avec un angle proche de 45° (caractérisant l'impédance de Warburg) aux moyennes fréquences
- ✚ la droite caractérisant l'insertion/diffusion des ions au sein de la porosité du matériau polymère (reliée à la capacitance « totale » du polymère) aux basses fréquences.

Rs : correspond principalement à la résistance de l'électrolyte. Cependant de légères différences sont observées au niveau des valeurs (tableau V.8) Ceci peut s'expliquer par l'ajout

d'autres aspects résistifs liés au montage de la cellule électrochimique (distance entre les deux électrodes, résistances des fils...) par exemple.

C : est la capacitance de double couche électrochimique (adsorption des ions sur la surface du matériau polymère d'électrode).

R_t : correspond à la résistance de transfert de charge

W (Y₀) désigne la résistance à la diffusion des ions dans les pores du matériau polymère.

Tableau V.8 : Paramètres électrochimique obtenus par simulation des courbes d'impédance

PPY/24h/20°C		
Paramètres	Valeur	Erreur (%)
R_s (Ω)	15.51	3.69
C (F)	$7.87 \cdot 10^{-5}$	9.51
R_t (Ω)	59.15	5.06
W1(Y₀)	0.063	8.97
PPY/2h/0°C		
R_s (Ω)	11.308	2.670
C (F)	17.227	4.776
R_t (Ω)	$1.1423 \cdot 10^{-5}$	11.101
W1(Y₀)	0.13953	7.111
PPY/2h/20°C		
R_s (Ω)	18.139	3.900
C (F)	17.449	8.832
R_p (Ω)	$6.1813 \cdot 10^{-05}$	10.436
W1(Y₀)	0.054813	6.407
R_s (Ω)		3.900

La figure V.27 représente le spectre d'impédance du système PPY/OX/meng et sa modélisation par le circuit équivalent décrit précédemment (figure V.26) qui « fit » bien avec les points expérimentaux linéaires notamment des processus électrochimiques inhomogènes comme par exemple le cas d'une large distribution de taille de pores ou de la rugosité au sein de l'électrode. CPE peut prendre alors plusieurs sens physiques suivant la valeur du coefficient n . Ce coefficient est compris entre 0 et 1, il prend la valeur de 1 pour un phénomène purement capacitif (exemple dans notre cas), une valeur 0 pour une résistance pure, et des valeurs intermédiaires indiqueraient une diffusion limitée. Dans le cas particulier où n est égal à 0.45, l'élément correspond à un comportement de type Warburg, qui traduit l'impédance due à la diffusion à la surface et dans le matériau. R est la résistance de transfert de charge et $W(Y_0)$ est la résistance à la diffusion.

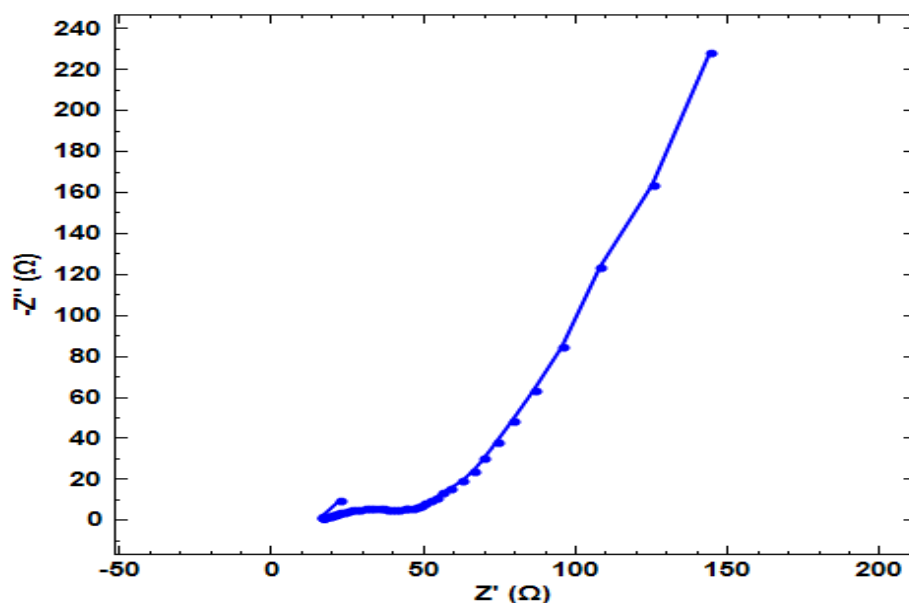


Figure V.27. Diagrammes de Nyquist de la poudre PPY/2h/20 °C dans l'électrolyte H_2SO_4 à 1M

Avant cyclage les diagrammes de Nyquist des systèmes PPY/2h/20°C, PPY/30 min/20°C, figure V.28 et V.29 respectivement, se caractérise par une demi-boucle à haute fréquence. La boucle capacitive est attribuée au transfert de charge liée à la réaction de polymère et la solution et à basse fréquences est liée aux phénomènes d'interface PPY/solution d' H_2SO_4 à 1 M.

La demi-boucle à hautes fréquences indique que le transfert de charge entre le polymère polypyrrole et la solution est très rapide. La simulation de ces deux systèmes par le circuit électrique équivalent est composé par un système classique : une résistance de l'électrolyte en série avec CPE, ce dernier est en parallèle avec une résistance de transfert de charge. Les paramètres électrochimiques extraits à partir de ces courbes (figures V.28 et V.29) sont regroupés dans le tableau V.9.

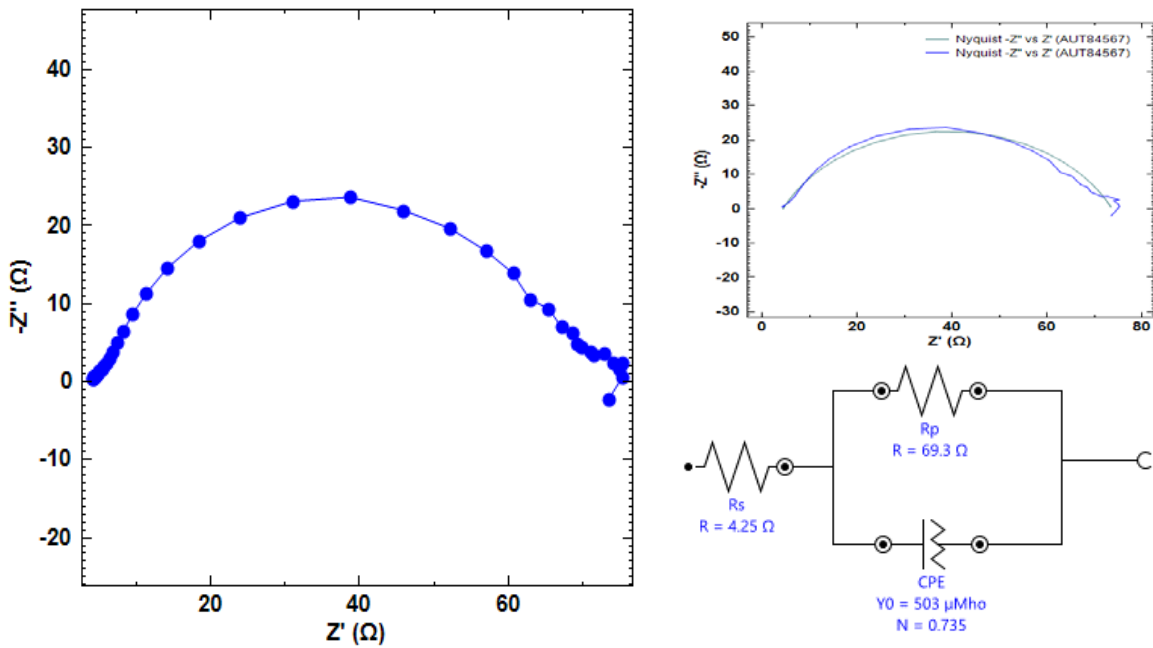


Figure V.28 : Diagrammes de Nyquist de la poudre PPY/30 min /20 °C dans l'électrolyte H₂SO₄ à 1M et leur circuit équivalent

Tableau V.9: paramètre électrochimique obtenu par fit et simulation du système PPY/30 °C /20°C

PPY/30 °C /20°C		
Rs (Ω)	4.2526	2.339
C (F)	69.341	2.059
Rp (Ω)	$5.0322 \cdot 10^{-5}$	9.624
N	0.73505	1.955
PPY/ox meng/20°C		
Rs (Ω)	7.1628	1.955
C (F)	98.188	2.349
Rp (Ω)	$3.9882 \cdot 10^{-4}$	9.114
N	0.76347	1.908

On constat après les résultats des diagrammes d'impédances de ces deux systèmes, que ces derniers présentent les systèmes les moins capacitif par rapport aux autres systèmes testés (PPY/2h/0 °C, PPY/24h/0 °C). Ces résultats sont cohérés avec les résultats de la voltammétrie cyclique.

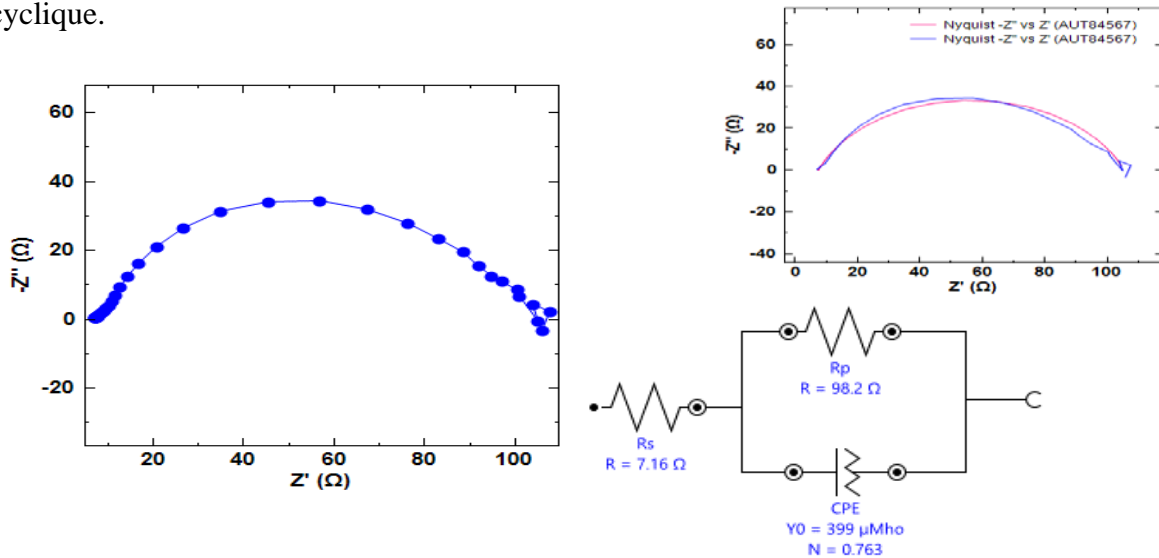


Figure V.29: Diagrammes de Nyquist de la poudre PPY/oxy méng/20C° dans l'électrolyte H₂SO₄ à 1M.

V.3. Etude des plaques

Les résultats électrochimiques encourageants des poudres de polypyrrole synthétisés montrent que ces systèmes présentent des systèmes capacitifs. Et comme application nous avons déposés ces poudres par la méthode chimique sur les plaques d'acier inoxydable. Dans la suite nous présentons deux résultats de deux plaques.

V.3.1. Potentiel à circuit ouvert

Avant les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique et la voltammétrie cyclique, nous avons enregistré le potentiel en circuit ouvert des plaques dans une solution 1M de H₂SO₄. Le tableau V.7 regroupe les valeurs de potentiels obtenus après la stabilisation d'électrodes dans les différentes solutions testées. Les courbes de potentiel à circuit ouvert sont représentées sur les figures V.30, V.31.

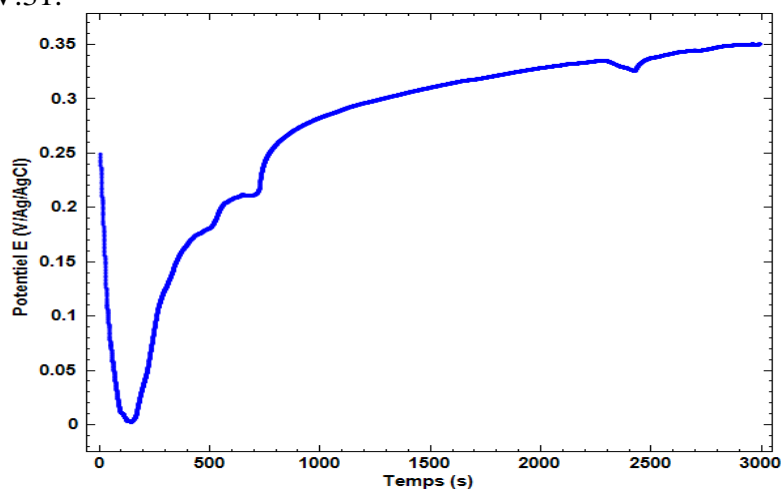


Figure V.30. Potentiel de circuit ouvert de la plaque acier/PPY/ 2h/0 °C

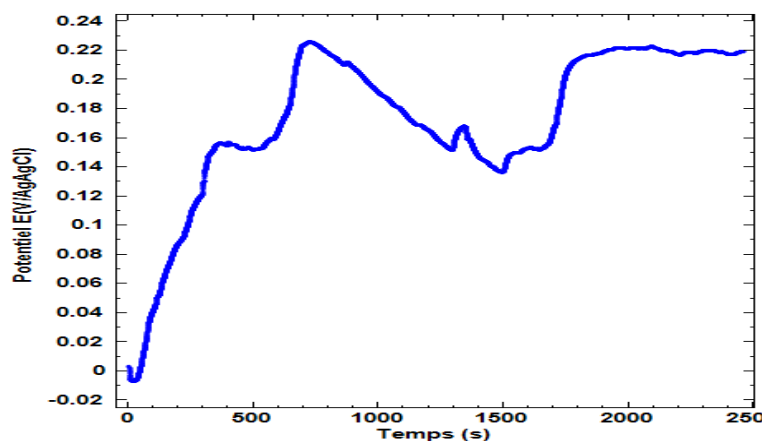


Figure V.31. Potentiel de circuit ouvert de la plaque acier/PPY/ 2h/20 °C

Les valeurs de potentiel des deux plaques sont regroupés dans le tableau V.10

Tableau V.10 : Potentiels de système acier inoxydable/PPY dans H₂SO₄ à 1M

Système	Métal nu	Acier inoxydable/ PPY/2h/0 °C	Acier inoxydable/ PPY/2h/20 °C
E (V /Ag AgCl)	0.227	0.351	0.219

Sur les figures de potentiel en fonction de temps, on constat des fluctuations cela est dû à la surface hétérogène des plaques après la déposition de polypyrrole. Cette constatation sera confirmée par la méthode de la voltammétrie cyclique et la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique.

D'après les résultats de tableau V.10 on observe un déplacement de potentiel vers des valeurs anodique pour le système acier/PPY/2h/0 °C dans H₂SO₄ à 1M. En présence d'acier inoxydable/PPY/2h/20 °C, le potentiel reste proche à celui du métal nu (Blanc) en milieu H₂SO₄ à 1M.

V.3.2. Caractérisation par voltammétrie cyclique

La capacité des plaques obtenues a été testés par voltammétrie cyclique à un cycle avec une vitesse de balayage de 10 mV/s dans une solution d'H₂SO₄ à 1 M. Les courbe intensité-potentiel (i-E) des figure V.32 et V.33 représentent l'évolution de l'intensité de courant de l'électrode de travail soumise à un balayage de potentiel. Ces courbes donnent des informations sur la capacité de plaques de PPY testé, sur la présence ou l'absence des pics d'oxydo-réduction et aussi sur les éventuelles modifications de la surface des électrodes étudiées.

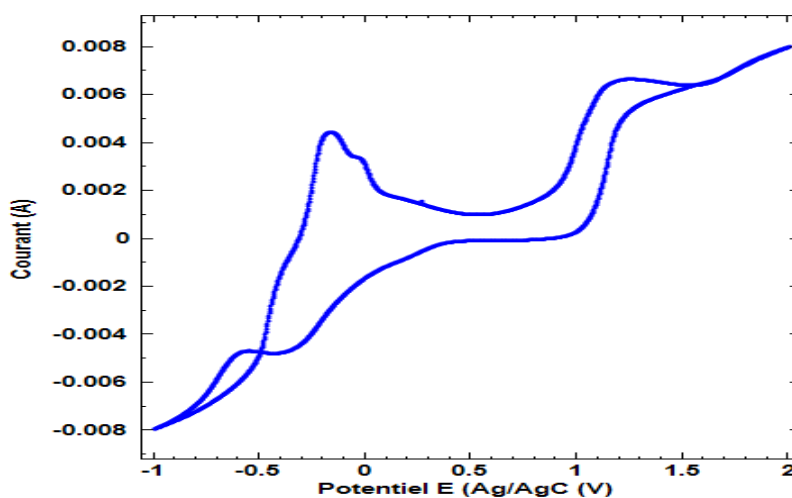


Figure V.32 : Voltammogrammes cycliques de système acier inoxydable/PPY/2h/0 °C dans H₂SO₄ à 1 M.

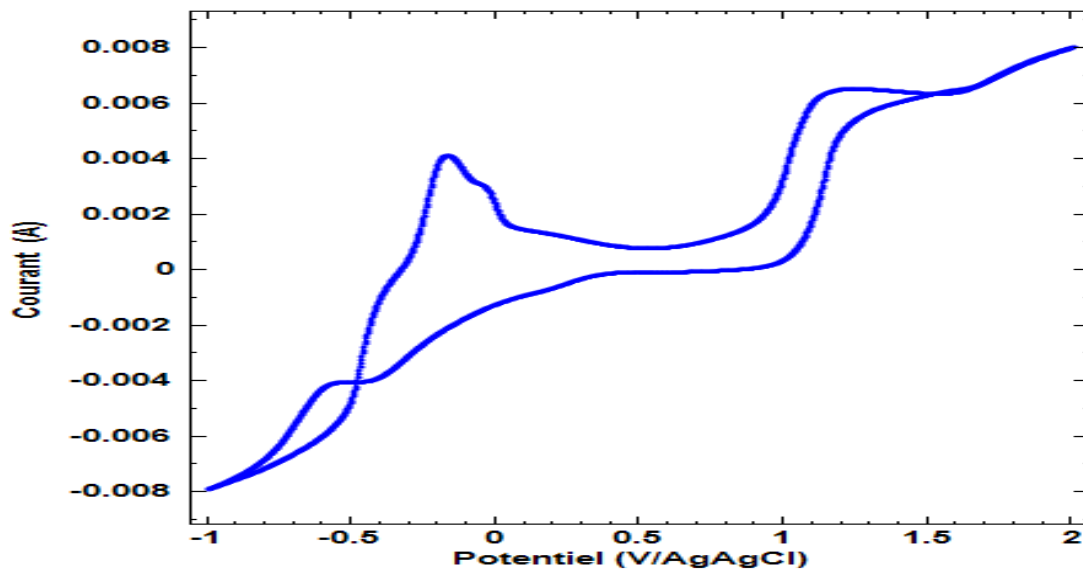


Figure V.33 : Voltammogrammes cycliques de système acier inoxydable/PPY/2h/20 °C dans H₂SO₄ à 1 M.

Les voltammogrammes cycliques des Figures V.32 et V.33 montrent un décalage des courbes cela dû peut être à la surface hétérogène du film de ppy déposé sur les plaque d'acier inoxydable, puisque il est difficile déposé le polymère directement sur la surface d'acier inoxydable par la méthode chimique. Pour augmenter l'adhérence de film polymère, il faut utiliser la méthode de greffage de PPY sur la surface de l'acier inoxydable.

Sur les voltammogrammes cycliques (figures V.32 et V.33), on remarque des pics d'oxydo-réductions et aussi le polymère testé présente une meilleure capacité pendant le temps de cyclage. D'après les résultats de la voltammétrie on peut supposer que les plaques de PPY déposé par la méthode chimique présente les meilleures performances d'un système capacitif.

Afin, de confirmer les résultats obtenus par la voltammétrie cyclique nous avons testé les plaque par spectroscopie d'impédance électrochimique.

V.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les spectres d'impédance de l'acier inoxydable/PPY/ PPY/2h/0°C et PPY/ PPY/2h/20°C se caractérise par une demi-boucle capacitive à haute fréquence. La boucle capacitive est attribuée au transfert de charge liée à la réaction de polymère de PPY et la solution. Et aussi elle est liée aux phénomènes d'interface PPY/métal/H₂SO₄ à 1M. La demi-boucle indique que le transfert de charge entre le polymère et la solution est très rapide. Les spectres de SIE confirment que le

système des plaques obtenus est très capacitif. Des résistance qui dépasse $20K\Omega$. Les boucles obtenues sont aplatis, elle sont pas des demi cycles parfaits. Ce qui confirme la surface hétérogène des PPY déposé sur les plaque cela nécessite aussi un greffage des macromolécules de PPY sur la surface d'acier inoxydable afin, d'obtenir une meilleur adhérence de polypyrrole.

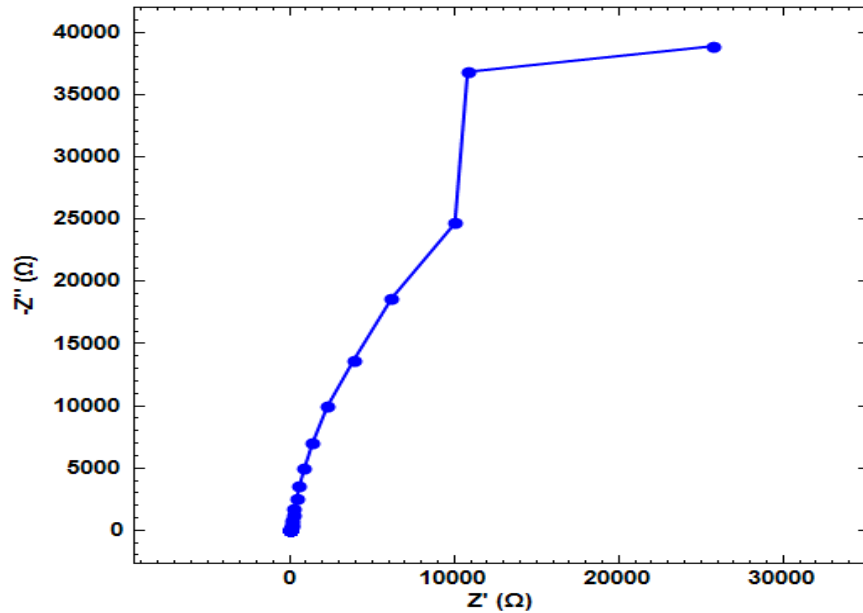


Figure V.34 : Diagramme d'impédance de l'acier inoxydable/PPY/2h/0 °C

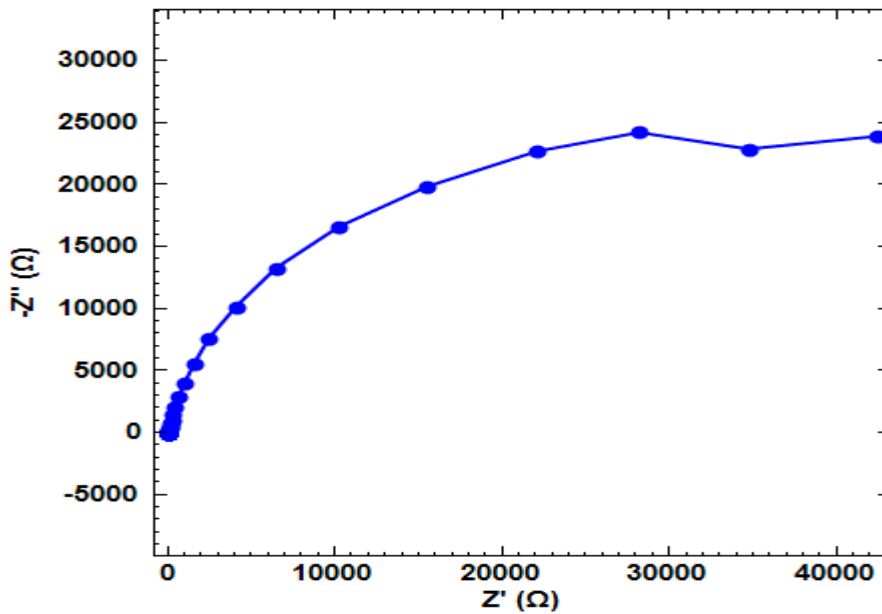


Figure V.35 : Diagramme d'impédance de l'acier inoxydable/PPY/2h/20 °C

D'après les résultats de l'électrochimie, cet étude montre clairement que les différentes poudres de polypyrrole synthétisé sont des systèmes capacitifs appliquer dans les supercondensateurs.

Références

- [1].H. J. Kharat, K. P. Kakade, P. A. Savale, K. Dutta, P. Ghosh and M. D. Shirsat, "Synthesis of Polypyrrole Films for the Development of Ammonia Sensor," *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 18, No. 5, 2007, pp. 397-402. doi:10.1002/pat.903
- [2].B. Tian and G. Zerbi, "Lattice-Dynamics and Vibrational Spectra of Polypyrrole," *Journal of Chemical Physics*, Vol. 92, No. 6, 2009, pp. 3886-3891. doi:10.1063/1.457794
- [3].K. Arora, A. Chaubey, R. Singhal, R. P. Singh, M. K. Pandey, S. B. Samanta., B. D. Malhotra and S. Chand, "Application of Electrochemically Prepared Polypyrrole Polyvinyl Sulphonate Films to DNA Biosensor," *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 21, No. 9, 2006, 1777- 1783.
- [4].H. Kato, O. Nishikwa, T. Matsui, S. Honma and H. Ko-kado, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study of Conducting Polymer Polypyrrole Higher Order Structure of Electrochemically Synthesized Film," *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 95, No. 15, 1991, pp. 6014- 6016. doi:10.1021/j100168a055
- [5].T. K. Vishnuvardhan, V. R. Kulkarni, C. Basavaraja and S. C. Raghavendra, "Synthesis, Characterization and A. C. Conductivity of Polypyrrole/Y2O3 Composites," *Material Science*, Vol. 29, No. 1, 2006, pp. 77-83.
- [6].R. E. Partch, S. G. Gangoli, E. Matijevic, W. Cai and S. Araj, "Conducting Polymer Composites I: Surface-Induced Polymerization of Pyrrole on Iron(III) and Cerium (IV) Oxide Particles," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 144, No. 1, 1991, pp. 27-35.
- [7].J. Y. Ouyang and Y. F. Li, "Great Improvement of Polypyrrole Films Prepared Electrochemically from Aqueous Solutions by Adding Nonaphenol Polyethyleneoxy (10) Ether," *Polymer*, Vol. 38, No. 15, 1997, pp. 3997-3999.
- [8].L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Methods in Polymer Science," John Wiley, New York, 1969.

- ✚ [9].K. Cheah, M. Forsyth and V.-T. Truong, "Ordering and Stability in Conducting Polypyrrole," *Synthetic Metals*, Vol. 94, No. 2,1998, pp. 215-219.
- ✚ [10].B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction," Addison-Wesley Publishing Company Inc., London, 1978.
- ✚ [11].M. Chen, X. Kang, T. Wumaier, J. Dou, B. Gao, Y. Han, G. Xu, Z. Liu, L. Zhang, Preparation of activated carbon from cotton stalk and its application in supercapacitor, *J. Solid State Electrochem.* 17 (2013) 1005–1012.
- ✚ [12].R. A. Bull, F. R. Fan, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 1009-1015 (1982).
- ✚ [13].(a) R. DeLevie, in "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering,"6, P. Delahay, Editor, Interscience, New York (1967);
(b) D. I. Leikis, E. S. Sevast'yanov, L. L. Knots, *Russ. J. Phys. Chem.*, 38, 997 (1964).
- ✚ [14].A.J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications*, Ed, Masson., (1983).
- ✚ [15].C. Gabrielli, *Techniques de l'Ingénieur, Méthodes Electrochimiques, Mesures d'Impédances.*, P2210, 1-18 (4-1994).

Conclusion générale

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ces travaux de mémoire était de synthétiser le polymère conducteur polypyrrole à travers plusieurs méthodes chimiques, à savoir: synthèse par oxydation rapide (OR), et par oxydation ménagée (OM). Nous avons obtenu une poudre noire de polypyrrole caractérisé par les méthodes physico-chimiques et électrochimiques le but était également d'évaluer les performances capacitives de ces matériaux polymères en faisant varier les conditions chimiques de synthèse (température et durée de synthèse). Les poudres de polypyrrole obtenues sont déposées sur les plaques d'acier inoxydable par la méthode de drop coating.

Enfin, les plaques obtenues sont utilisées pour fabriquer des supercondensateurs afin d'évaluer le potentiel de ces électrodes dans le domaine du stockage d'énergie.

La caractérisation physicochimique des poudres de polypyrrole par l'analyse DRX montrent clairement que ces matériaux polymères synthétisés présentent un caractère amorphe.

Les résultats de FTIR montrent que les poudres obtenues reflètent le polymère conducteur de polypyrrole.

La caractérisation par voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique, montre que, les systèmes des poudres PPY/2h/0°C et PPY/24h/20°C présentent les meilleures performances électrochimiques.

Les dépôts des poudres de PPY sur les plaques d'acier inoxydables par la méthode drop coating montre la présence des films de PPY hétérogènes sur des plaques et se détachent facilement par polarisation électrochimique (voltammétrie cyclique).

Les diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique des différentes poudres obtenues montrent des systèmes capacitifs, ce résultat a été confirmé par le fit et simulation des diagrammes d'impédance (la présence de l'impédance de Warburg).

Perspectives :

- ✚ Tester la méthode de greffage chimique ou électrochimique de polypyrrole sur les plaques d'acier inoxydable afin, d'augmenter l'adhérence du film polymère sur les plaques d'acier inoxydables.

- ✚ Caractériser les supercondensateurs préparés par les méthodes électrochimiques à savoir :
- ✚ Test de la voltammétrie cyclique ;
- ✚ Test de charge/décharge chrono-ampérométrie ;
- ✚ Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique.

ANNEXE

ANNEXE

1. Image des dépôts du PPY sur le substrat par Microscope optique

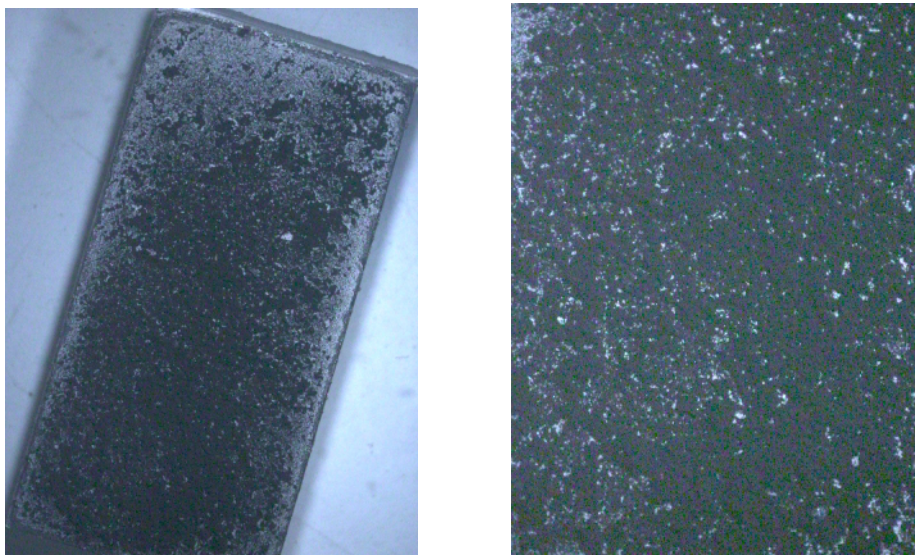


Figure.1.1. Image des dépôts du PPY (2h/0°C) sur le substrat par Microscope optique

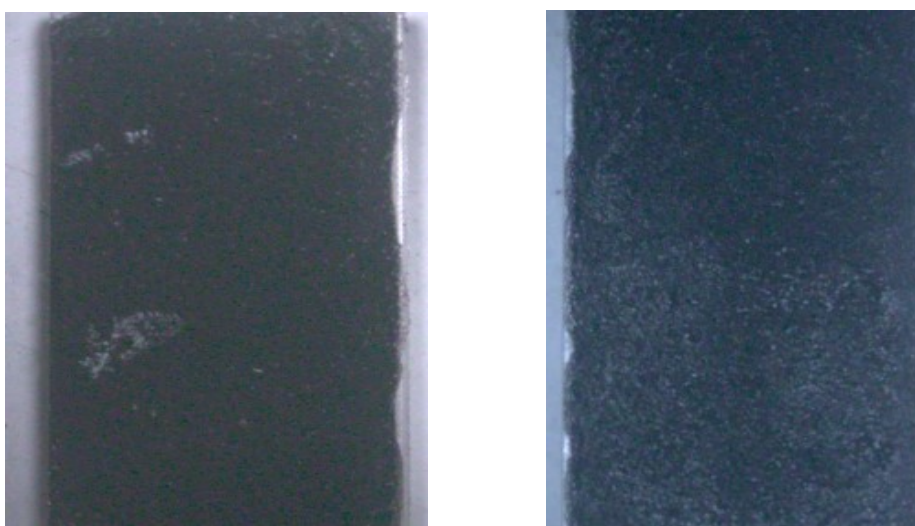


Figure .1.2.Image des dépôts du PPY (24h/20°C) sur le substrat par Microscope optique

2. Courbes de polarisation des poudres

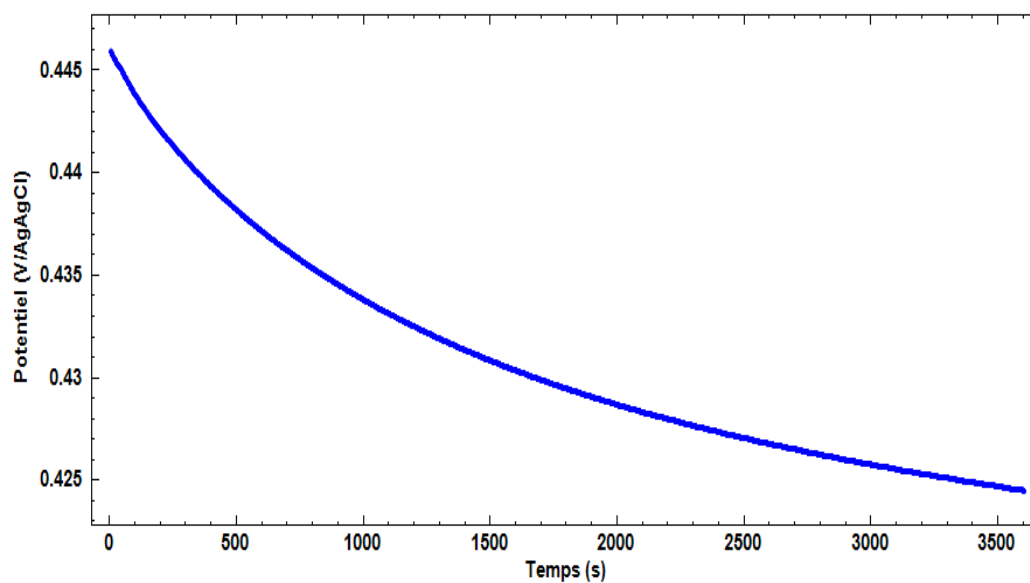


Figure..2.1.. Courbes de l'OCP de PPY/24h/0°C du dans H₂SO₄ à 1M.

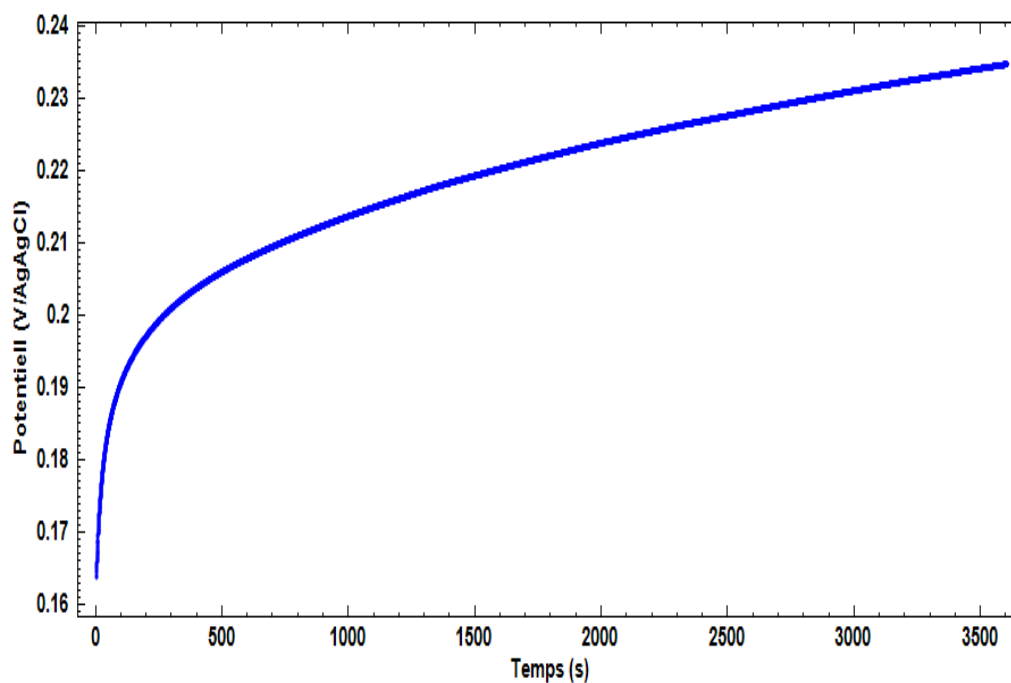


Figure..2.2. Courbes de l'OCP de PPY/2h/0°C du dans H₂SO₄ à 1M.

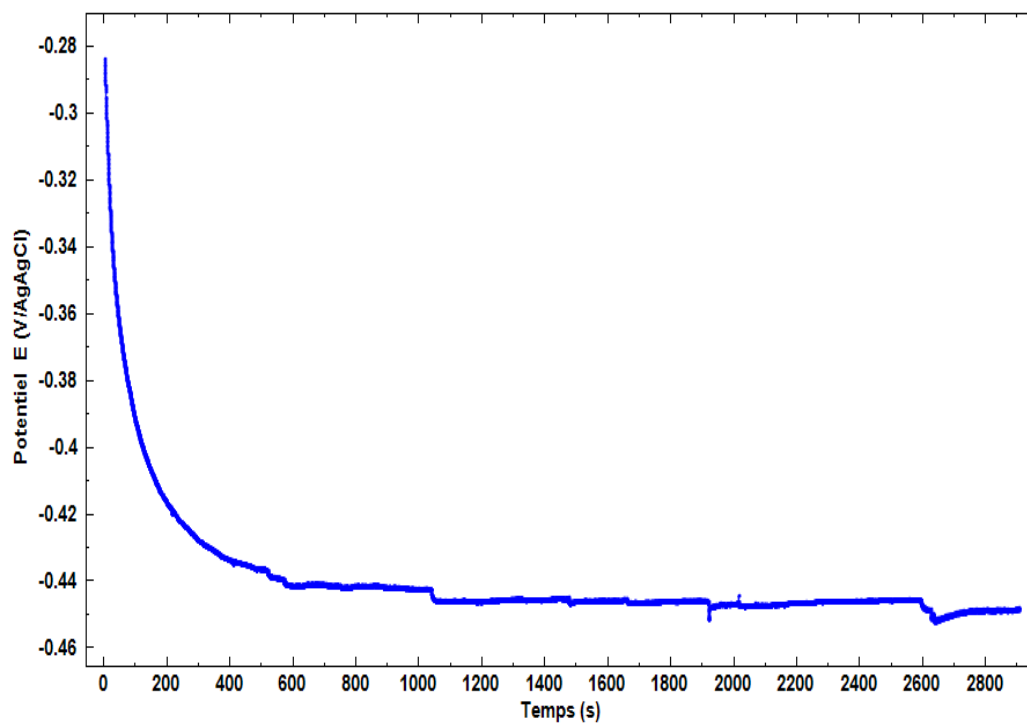


Figure .2.3. Courbes de l'OCP de PPY/30min /20 °C du dans H₂SO₄ à 1M.

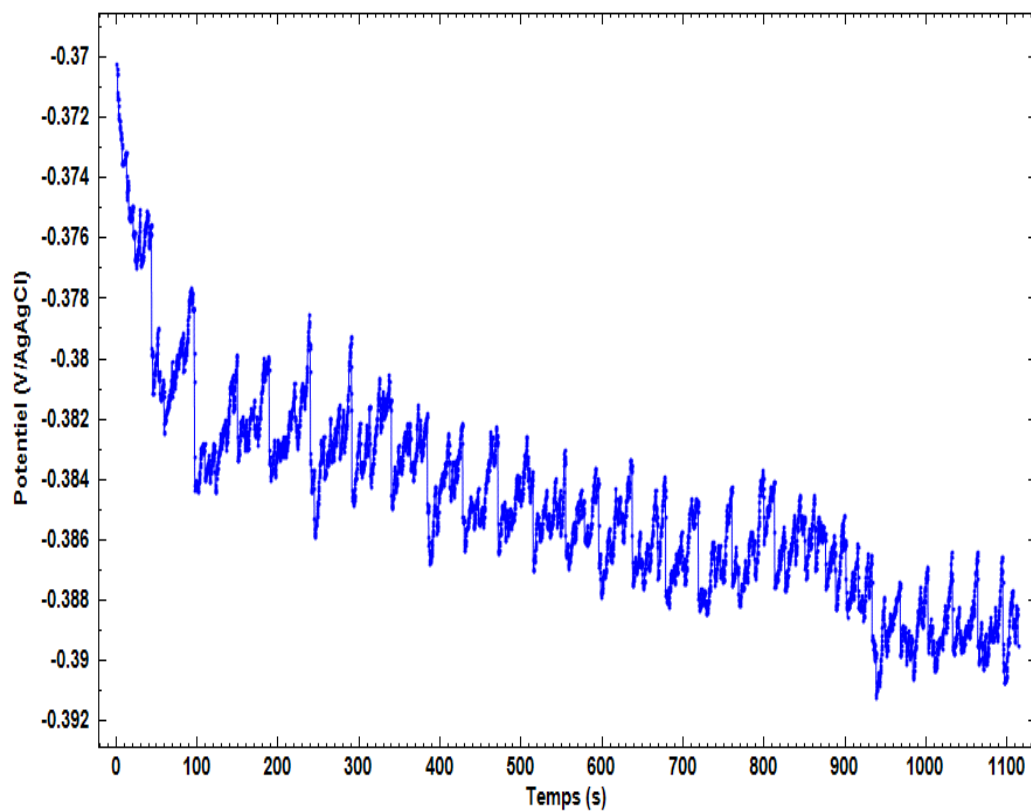


Figure .2.4. Courbes de l'OCP de PPY/2h/20 °C du dans H₂SO₄ à 1M.

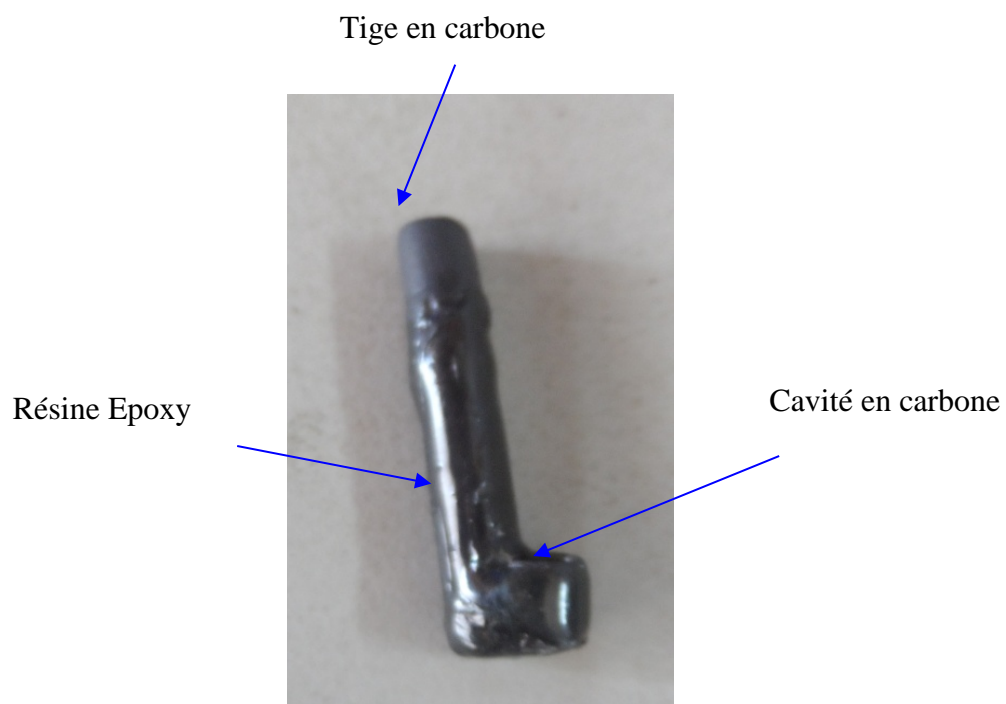


Figure.2.5. Photo représentative de l'électrode de travail pour les poudres de PPY.